日本水産学会誌 第二十巻 第一号 昭和二十九年五月二十五日発行 通巻（第十九巻第十二号）
昭和二十四年四月二十日 第三種郵便物認可 （毎月一回二十五日発行）

日本水産学会誌

第二十巻 第一號

Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol. 20, No. 1, 1954

目次

昭和二十九年
日本水産学会
The Japanese Society of Scientific Fisheries
TOKYO

CONTENTS

○昭和 29 年度分科会公告

生物資源分科会

1. **期　日**

昭和 29 年 8 月 21—22 日

21 日　研究発表

22 日　研究発表，スケトウタラについてのシンポジウム。

2. **場　所**　新潟市（会場は追って決定）

3. **出席申込メ切期日及申込先**

昭和 29 年 6 月 30 日

新潟市万代島　日本海区水産研究所内　日本水産学会分科会準備委員会（分科会委員長　内橋　潔）

この際（A）講演者は題目，所要時間及びその要旨（200 字以内）を

（B）宿舎手配の希望者はその旨及び希望宿泊料（最低 500 円，最高 1500 円程度）

（C）見学会参加希望者はその旨及び希望班名をそれぞれ附記すること

見学会は次の予定により希望者多数の場合のみ実施します。（8 月 23 日）

第 1 班　新潟市内，及び天然ガス工場（費用約 200 円以内）

第 2 班　佐渡遊覧（1 泊 2 日費用約 3000 円程度）

（**備考**）本分科会に先立ち 19，20 の両日，水産研究所以東底曳資源調査担当者会議が開催される予定。

昭和 29 年度分科会予告

分科会名	日時	開催場所	委員長	備考
水産食品に関する分科会	10 月 2,3 日	静岡県清水市 罐詰会館	清水食品 K.K 村上芳雄	**講演申込**：8 月 15 日まで，400 字以内の講演要旨をそえて，東海区水産研究所天野慶之宛に申込まれたし。**宿舎**：1 泊 500 円以下の宿舎の収容人員は約 60 名まで。
増殖分科会	10 月 19 日 20 日	茨城県那珂湊	茨城県水産部長 高橋清二郎	増殖全般に亘る研究発表

ハマグリ (*Meretrix meretrix lusoria* (RÖDING)) の移動に関する研究-I. 粘液分泌腺の組織學的研究

浜田颯子・猪野　峻
(東海区水産研究所)

Studies on the Movement of the Japanese Hard Clam, *Meretrix meretrix lusoria* (RÖDING)——I. Histological Studies on the Mucous Gland in relation to Locomotion

Sakko HAMADA and Takashi INO

As has been previously reported by some students, *Meretrix meretrix lusoria* has the peculiar habit of moving by means of string-like mucous excreted from the posterior region of the clam. This method of locomotion was found to be common during late spring and autumn. In the course of their histological studies, the present writers discovered conspicuous mucous tissue in this posterior region, which they believe may be correlated with this peculiar method of locomotion. This mucous tissue lies between the root of the siphons and the black line extending along the posterior pallial margins on the inner wall of the mantle surrounding the siphons, as shown in Fig. 1 & 4.

For fixation of this tissue, Susa and Gilson solutions gave good results, while Bouin's solution caused great swelling followed by rupture. This mucous tissue was stained with Mucicarmine and Haematoxylin. The mucous cells were very tall, reaching a length of 0.35 mm in clams 30 mm in length (Fig. 2). Similar mucous tissue was not found in other clams such as *Venerupis semidecussata* (Fig. 3), *Dosinia japonica*, *Mactra sulcataria* and *Mactra veneriformis* which do not have this mucous-string method of locomotion.

緒　言

ハマグリが粘液を分泌しながら沖合に向つて移動することは，漁夫の間ではよく知られていることで，岸上 (1931), 內田 (1941), 吉田 (1952)による報告があるが，就中內田 (1941) は朝鮮慶尙南道の干潟で調査を行った結果に基づき粘液による本種の移動の速さ，方向，水層，貝の大きさ等に就いての詳細な報告をしている。是等の著者によつて指摘されているように，移動する貝の大きさは大体殼長 30—50 mm の成育期のもので，体の後部から無色透明な紐状の粘質物を長く出して，落潮流により水底を軽く擦りながら引きずられるようにして運ばれてゆく。その時期は晩春から秋にかけての大潮時に多いといわれている。ハマグリの移動には，その粘液が重要な役割を果していることは古くから知られているところであるが，粘液分泌の機構・分泌物の量・部位等に就いては明らかにされていない。本文は本種の移動習性に関する研究の基礎として，粘液の分泌部位に就いて組織学的に追求したものである。本文に入るに先だち懇篤なる助言を賜つた埼玉大学教授加藤光次郎博士，科学博物館滝庸博士に対し玆に謹んで感謝の意を表する。

1954 年 4 月 27 日受理 (印刷費負担)　東海区水産研究所業績 B 第 147 号

材料及方法

千葉県浦安地先の養貝場で毎月採集した新鮮なハマグリを用いた。殻長 30—50 mm 位の貝が主に移動するといわれているが，この範囲の大きさのもの以外に，小は殻長 15 mm 位から，大は 55 mm 位のものに就いて季節毎に切片標本をつくり検鏡した。予め生きたハマグリを硫酸マグネシウムで麻酔し，外套膜を傷つけないように開殻し，殻長 30 mm 以下のものは肉体全部を Bouin 液で固定した。この際水管を被覆している左右外套膜の周辺は膨化して組織が破壊されるので，この部分だけ特に切り取り Susa及び Gilson液で固定したが，前者による方が良結果が得られた。Paraffin 切片は厚さ 4 μ～7 μ とした。染色は，Mucicarmin，Mallory 氏液及び Delafield's Haematoxylin，Eosin の複染色，をあわせ用いた。対照として同一の場所に棲息するアサリ，シオフキ，バカガイ，カガミガイを同様な方法で切片として比較観察を行つた。

観察結果

1） 粘液腺細胞の分布状態

ハマグリは元来粘液の分泌が非常に多いが，特に移動にあたつて分泌される粘液については体のどの部位が関与するのか，その分泌腺の分布状態を殻長 30 mm のものの肉体を全体に亘つて切片標本として追求した。軟体の上皮には殆んど全面に亘り多数の杯状の粘液細胞が散在していて，其の他に足部・水管・水管内の辨・外套膜縁の内側・及び中間部の縁膜突起・鰓の基部等の部分の結締組織の中には細長い単一胞状の粘液腺細胞が密に並んで上皮細胞間に垂直の方向に開口している。これ等の粘液細胞は Mucicarmin に赤く，Haematoxylin では青紫色に染まり，粘液細胞の特徴をよく表わしている。結締組織の中の粘液腺細胞に就いて述べると，殻長 30 mm の縦断切片標本では，足部の結締組織の中にある粘液腺細胞の長さは 0.23 mm 位に達し，径は 28 μ であつた。水管部位のものは足部のものよりやゝ短く，長さも 0.21 mm が最長であつた。他の部位の粘液腺細胞の大きさは上述の範囲内のものであつた。切片の厚さ染色度等によつて分布密度や大きさにも多少の差異がある。

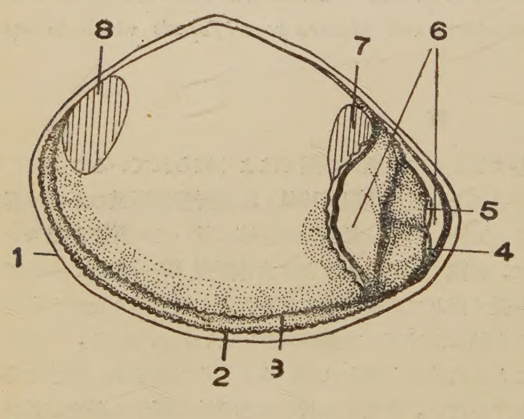


Fig. 1. Diagram showing position of mucous tissue in *Meretrix meretrix lusoria*
1 : Right shell valve, 2 : Right pallial margin
3 ; Left pallial margin, 4 : Inhalent siphon,
5 : Exhalent siphon,
6 : Mucous tissue on inner wall of mantle,
7, 8 : Adductor muscle.

水管周辺を覆つている外套膜の部位には他の組織と異つた特殊の組織があり，Mucicarmin，及び Haematoxylin に特によく染まり，粘液性の組織像であつたので，この部位に重点を置いて観察を行つた。

2） 後部外套膜の組織

体の後部の外套膜即ち水管を被覆する部分で，Fig. 1 の如く開殻した時に肥厚したものは折り返える。このところをピンセット等で触れると粘液性の分泌物が糸状に附着して来る。移動時期には特に分泌量が多く，粘性も高い。Bouin，Gilson 液で固定する際膨化が著しいので主として Susa 液を用いた。これを観察した結果 Fig. 4 の如く水管に面した外套膜内壁には水管の基部から，外套膜後縁の縁膜突起の黒い色素帯のある部分に亘つて一面に粘液性の組織がある。この部の外套膜が殻と接している上皮は単層の円柱上皮で，その

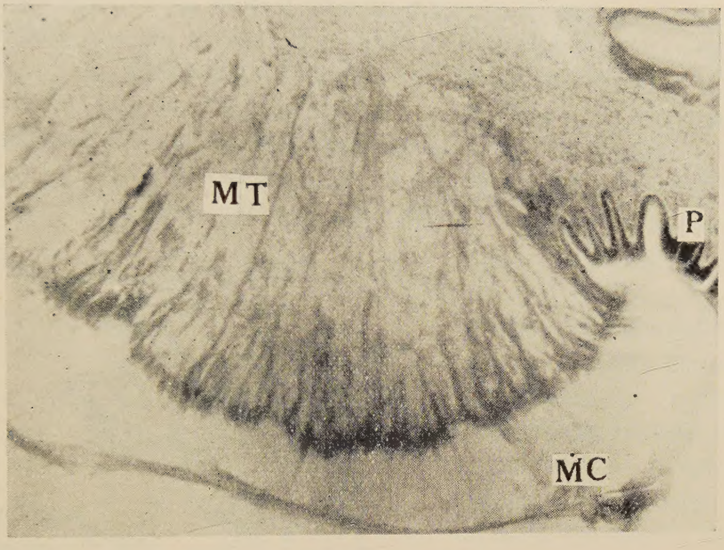
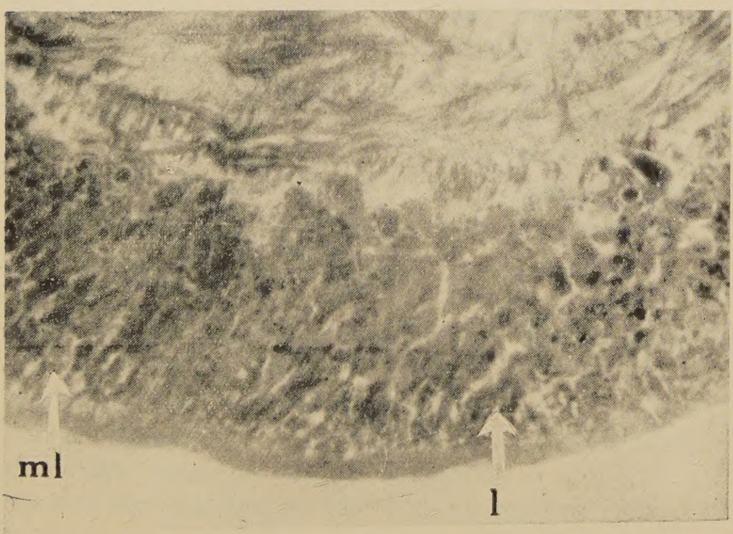


Fig. 2. Transverse section of mucous tissue in the inner wall of posterior mantle of *Meretrix meretrix lusoria*. (Stained by Haematoxylin and Eosine) × 120 MT : Mucous tissue, Mc : Mucous, P : Pigmented epithelium.



Fie. 3. Transverse section of inner wall of posterior mantle of *Venerupis semidecussata*. (Stained by Mallory) × 130, ml : Cells having mucous and large secretory granules, l : Cells having large seretory granules.

下部に極く薄い筋繊維が縦走している。Mallory 氏液で染色すると，その粘液組織全体は明るい水色に染まり，小量の微細な筋繊維が見られる。赤く染まつた小さな核をもつ紡錘状の細胞が細胞網を構成し，その間に粘液性物質が充満している。体腔面の上皮は単層の立方上皮で，基底膜は甚だ薄く，游走細胞は存在しない。Haematoxylin 及び Mucicarmin で染色すると粘液細胞の上皮に開口する部分が明瞭に認められる。この時の粘液細胞の長さは殼長 30 mm の切片標本では約 0.35 mm に達し，足部結締組織の中に分布する粘液細胞よりも長くて且つ大きい。外套の縁膜突起との境界と水管の基部の周辺には特に密に並んでいる。(Fig. 2) Bouin 液で固定したものではこの組織全体は崩壊して雲状に Haematoxylin、Mucicarmin に濃染する。これに対し粘液による移動の見られないアサリに於いては足部・水管・鰓の基部等の結締組織中の粘液細胞の分布はハマグリと同様に密に分布しているが，水管周辺のハマグリと同一部分にあたる後部外套膜には好酸性の顆粒を含んだ大細胞が充満して，酸性フクシンに美麗な赤色に染り，又粘液と好酸性顆粒とを含む混合顆粒腺細胞が部分的に散在しているに過ぎず (Fig. 3)，ハマグリの組織とは明らかに異つている。又シオフキ・バカガイ・カガミガイに於いてもハマグリのこの様な特殊な組織は全然見られなかつた。ハマグリに於いては殼長 50 mm 迄の範囲内では，この粘液組織が発達している。腺細胞の分布状態については組織学的には季節的消長を見出し得なかつた。以上の事実を綜合するとハマグリが移動する際に分泌する多量の粘液が，主として先に述べた水管周縁の外套膜内面を構成する粘液組織に由来するものと信ぜられるが，その分泌機能が成長又は季節によつて相違し，潮汐の干満によつても左右される点については今後の生態的研究にまたねばならぬ。

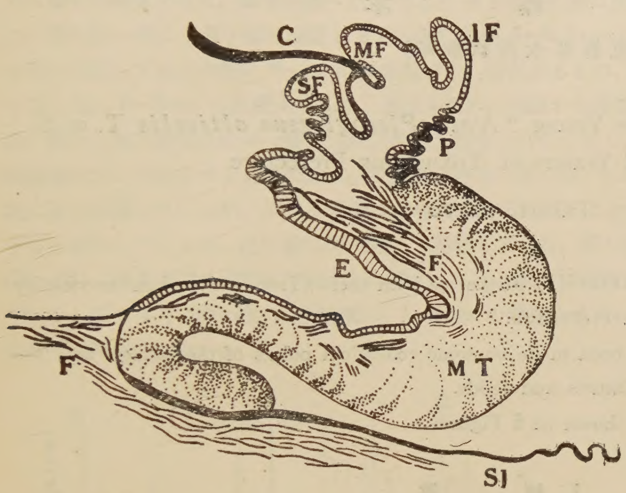


Fig. 4. Transverse section of the posterior mantle of *Meretrix meretrix lusoria* showing mucous tissue.
C : Conchyolin, E : Epithelium,
SF : Shell fold, MF : Middle fold,
IF : Inner fold, P : Pigment epithelium,
F : Fiber MT : Mucous tissue,
SI : Siphon.

文　献

1) K. Kishinouye: On a peculiar mode of locomotion of a clam, *Meretrix meretrix L.* Zool. Anz. Bd, XII. No. 10, S. 445～446. (1913).

2) 岸上鎌吉：蛤の奇なる習性. 動雑. 25 (297) 377～378. (1913).

3) 内田恵太郎：ハマグリの移動習性に就いて. 水産学会報. 8 (3, 4): 218～230. (1941).

4) 吉田 裕：ハマグリの養殖. 水産界. No. 813: 46～65 (1952).

5) 小島吉雄：アコヤガイ外套膜の組織学的研究. 生物. 4 (5～6); 201～205. (1949).

6) Y. Ojima: Histological studies on the mantle of pearl oyster (*Pinctada martensii* Dunker). Cytologia, 17 (2): 134～143. (1952).

徳島県沿岸に於ける海産稚鮎の生態の二，三について

加　藤　　孝

（徳島県水産試験場）

Some Ecological Notes on the Young "Ayu" *Plecoglossus altivelis* T. et S. in the Coastal Waters of Tokushima Prefecture

Takashi KATO

Young "ayu" (*Plecoglossus altivelis*) in the sea is an useful fish, a found in the vicinity of the Bay of Tachibana, Tokushima Prefecture.

In this paper the description has been made on some ecological points of the young "ayu"—growth, body length, body weight, fatness and foods.

These points are diagramatically shown in 6 Figures.

I 緒　　言

海産稚鮎の採捕事業は古くから行われているが，採捕量，洄游時期等について変動が大きく，確実な資源量を確保することが出来ない現状である。之が原因としては産卵の影響も大であるが，海産時代の稚鮎の生態の影響も亦みのがすことが出来ない。海産稚鮎の生態学的の研究は割合に少ないが，石山[8]（1950）の季節的にみたシラス鮎の体長と出現率，堀田[3]（1953）の洄游，鈴木[6][7]（1942）の洄游と食餌の報告があり，河川を有する各地の沿岸には，冬季シラス鮎が多く，シラスの構成種としてイワシに次ぐ重要性をもつていること，海産稚鮎の棲息し得る水温は 10°C 内外（堀田）であること，遡上は河水温と海水温が一致した頃（8.8°C）始まること（鈴木），食餌は動物性で撓脚類以外に稚魚も捕食すること（鈴木）等が明らかにされている。

筆者は徳島県沿岸主として橘湾の稚鮎の成長，肥満度，体長と体重との関係，食餌等生態学的の二，三について調べ，且つ稚鮎の蓄養に対する抵抗性について観察し，鮎の資源保護上の見知から海産稚鮎採捕の時期，大いさを明らかにしたので，その結果を報告する。

本研究について種々御指導を賜つた，水産研究会中野宗治氏，並に標本採集に当つた本場田原嘱託，本田耕造，河村光保両君に深謝する。

II 材　　料

材料は大部分は筆者等が徳島県橘湾に於いて海産稚鮎採捕事業を実施した際採集したもので，他は同湾に於いて操業のサヨリ曳網（通称スゞ網）に漁獲されたもの，旧吉野川河口の湾にて採集したもの，及び那賀川古庄に於いて遡上したものを用いた。

1953 年 12 月 14 日受理

Ⅲ 方　　法

1952～1953 年の材料を用い，体長，体重，肥満度（$W/L^3 \times 1000$）を測定し，食餌としては，胃内容物につき種類別に全数量を調べた。

Ⅳ 体長の季節的変化

徳島県橘湾に於ける稚鮎は既に 12 月に出現するそうである（橘漁協計盛氏談）が，今回の調査では 1 月下旬に最初の発見をみた。筆者が調べた 1 月より 4 月に至る間に於いて，同湾では大体 4 群の出現がみられた。即ち第一群は 1 月下旬に出現し 2 月中旬に体長 6～6.5 cm に成長すると消失するもの，第二群は 2 月中旬に出現し 3 月上中旬に 6～8 cm に成長すると消失するもの，第三群は 3 月中下旬に出現し，3 月下旬～4 月上旬に 6～8 cm に成長するもの，及び 4 月中に出現する体長 4～7 cm のやゝ小型の群である。よつて第一群から第三群迄は夫々一番•二番•三番鮎と称せられるもので，之等各群の出現量如何は，その年の鮎の資源量を大いに左右するものである。尚頻度分布図（第二図）に示される如く，体長 4～6 cm の魚群が長期に亘り出現しているが，かゝる現象は産卵期が長いためではなかろうか。又各魚群は体長 6～8 cm に達すると消失しているが，之は鮎の河川遡上と関聯している。即ち遡上鮎と海産稚鮎の体長を図示してみると（第一図），両者の間の出現には約 2 旬の開きがある。依つて体長 6～8 cm の魚群は遡上の対象となるものである。但し 4 月以降出現の小型稚鮎は 4～6 cm の儘遡上する。尚旧吉野川口の海産稚鮎については資料少なく説明がつかない。

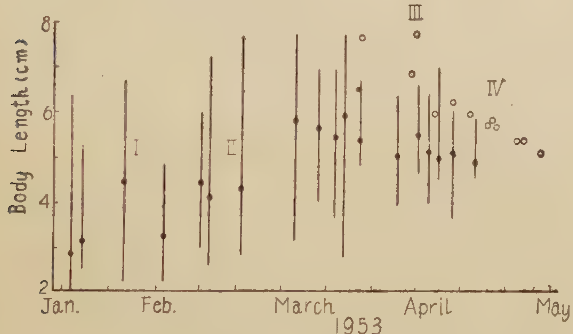


Fig. 1 Body-length of young "ayu" in the sea and the one ascending to the river, caught from January to April.
○ …… young "ayu" ascending to the river.
● …… young "ayu" in the sea.

Ⅴ 体長と体重との関係

体長（L cm）と体重（Wg）との関係は $W=aL^n$ で示される。今海産稚鮎と遡上稚鮎とについて，夫々 a 及び n を求めると次の通りである。尚前者は 3 月 6 日橘湾で，後者は 5 月 2 日那賀川古庄地先で夫々採捕のもので 0.5 cm 毎の平均体重を求めた。

海産稚鮎　$W=0.00193\ L^{3.814}$

遡上稚鮎　$W=0.01056\ L^{2.986}$

即ち n の値は海産稚鮎の方が高く，同種は遡上鮎に比して増

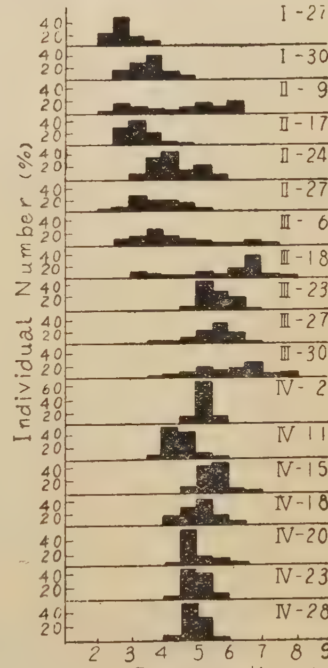


Fig. 2 The variation of the body length of young "ayu" in the sea, caught from January to April.

肉率が悪い。

Table 1. Mean value of body length.

Station	Date	Range(cm)	Mean Value (cm)	Number	Remarks
Tachibana	1953 Ⅰ—27	2.0~6.4	2.880 ± 0.509	135	Drag-net (Suzu)
〃	Ⅰ—30	2.5~5.2	3.145 ± 0.579	252	〃
〃	Ⅱ— 9	2.2~6.7	4.564 ± 1.427	43	〃
〃	Ⅱ—17	2.2~4.8	3.288 ± 0.523	131	〃
〃	Ⅱ—24	3.0~6.0	4.411 ± 0.688	62	〃
〃	Ⅱ—27	2.5~7.2	4.110 ± 1.058	189	〃
〃	Ⅲ— 6	2.8~7.7	4.291 ± 1.239	61	〃
〃	Ⅲ—18	3.2~7.8	5.750 ± 1.345	29	〃
〃	Ⅲ—23	4.0~7.0	5.588 ± 0.516	71	Drag-net (Ayu)
〃	Ⅲ—27	3.6~7.0	5.387 ± 0.679	51	〃
〃	Ⅲ—30	2.7~7.7	5.880 ± 1.153	69	〃
〃	Ⅳ— 2~ 3	4.7~6.7	5.285 ± 0.141	72	〃
〃	Ⅳ—11	4.0~6.4	5.038 ± 0.411	144	〃
〃	Ⅳ—15	4.5~6.6	5.529 ± 0.460	120	〃
〃	Ⅳ—18	3.9~6.4	5.128 ± 0.559	148	〃
〃	Ⅳ—20	4.5~7.0	5.053 ± 0.512	99	〃
〃	Ⅳ—23	3.6~6.0	5.014 ± 0.381	392	〃
〃	Ⅳ—28	4.5~5.8	4.928 ± 0.107	45	〃
Naruto	1952 Ⅲ—29~30	3.1~7.0	5.200 ± 1.056	60	〃
〃	Ⅳ— 3~ 4	2.6~8.0	4.721 ± 1.796	87	〃

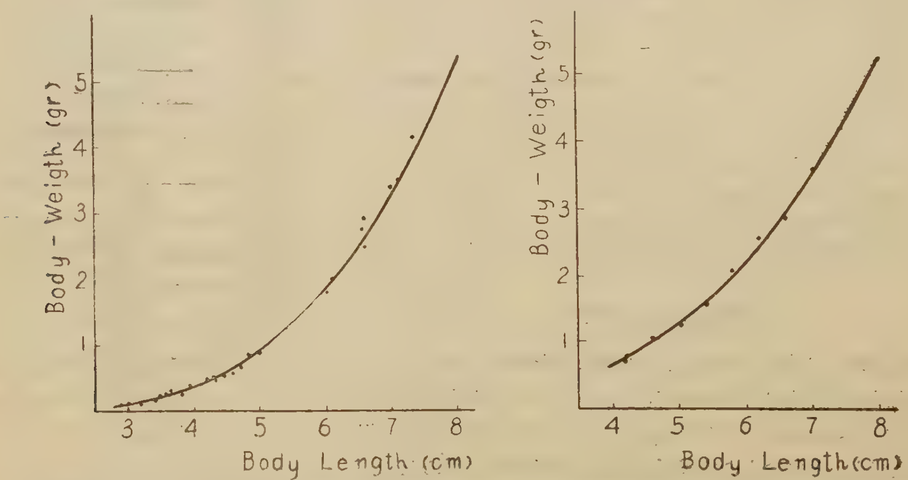


Fig. 3 Relation between the length and the weight of body of young "ayu".
Ⅰ …… young "ayu" in the sea.
Ⅱ …… young "ayu" ascending to the river.

Ⅵ 肥 満 度

平均肥満度は 2.86～11.05 の範囲で，他の魚種に比して範囲が広い。又出現当初の 1～2 月は低く，3 月中旬以後から急激に上昇し，4 月中旬に最高となり，以後は低下している。一般に体長が増加する毎に体重も増しているが，この限度は 4 月中旬迄で下旬よりは，体長も下り初め，肥満度も低下している。よつて鮎の海中生活は 4 月中旬迄が好適で，以後は不適とも考えられる。

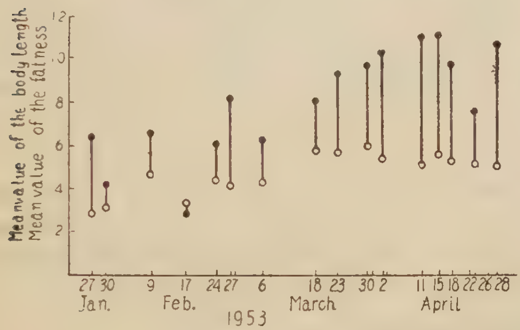


Fig. 4 Relation between the body length and the fatness of young "ayu" in the sea caught from January to April.
● ····· fatness ○····· body length

Ⅶ 食 餌

橘湾に於ける海産稚鮎は殆んどが動物性餌料で植物性は僅かである。即ち食餌の種類は Copepoda が最も多く，Tunicata, Phyllopoda, Schizopoda, Amphipoda 之に次ぎ，僅かではあるが，イカ類の Larva, Mysis, Shell-Larva, Diatom がみられた。次に季節的からみれば，Copepoda は 2 月，Tunicata は 3 月に最も多い。尙 Tunicata の種は Oikopleura が大部分である。その他 Phyllopoda が 2 月に多く，Schizopoda, Amphipoda は 4 月に僅かみられた。食餌量は 2 月が最も多く一尾当り 142 ケの plankton を発見している。又体長に対する食餌量は，体長の大きいもの程，食餌量が大である。

Table 2. Kinds of food and their numbers, found in the stomach of young "ayu" per one caught in the Bay of Tachibana 1953.

Date	Total Number	Copepoda	Phyllopoda	Schizopoda	Amphipoda	Tunicata	Larva
1953 Ⅰ-27	14	14 (2～34)	0	0	0	0	0
Ⅱ-27	142	125 (17～288)	11 (0～32)	0	0	6 (0～44)	Cuttle-fish. L. r
Ⅲ-27	59	7 (0～10)	7 (0～28)	0	0	45 (18～190)	Mysis r
Ⅳ-27	36	30 (7～74)	2 (0～20)	2 (0～12)	1 (0～4)	1 (0～7)	Shell. L, Diatom, Cuttle. f. L. r rr r

Ⅷ. 海産稚鮎の体長からみた畜養に対する抵抗

海産稚鮎を採捕して河川放流用種苗に利用することは旧くから行われている。海産稚鮎は魚体の大いさにより畜養後の斃死に変化を生じているので，畜養に耐え得る体長を調べることは，稚鮎の種苗としての利用の上から重要である。よつて 1953 年 4 月 4 日橘湾に於いて鮎採捕地曳網により採捕した稚鮎を長さ 6 尺，巾 6 尺，深さ 9 尺のモヂ網製畜養生簀に移し，1 時間後に斃死した稚鮎の体長を調べた処第 5 図の如くなつた。即ち海産稚鮎は体長 5cm を境として，以下は斃死し易く，以上は斃死し難いことが明らかになつた。尙，体長 5cm の線は神奈川県小多和湾に於ける結果と一致する（小多和湾採捕業者談）。依つて海産稚鮎を放流用種苗とするには何日頃から採捕すべきか，橘湾で採捕の稚鮎について体長 5cm 以下と以上の群の出

現率を調べてみると第三表の如くなる。

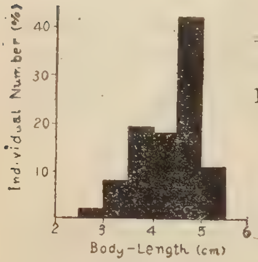


Fig. 5 Mortality of youug "ayu" in the sea, after one hour stock.

Table 3. Distribution of body length of young "ayu" caught in the Bay of Tachibana from January to April, 1953.

date / Body length	1953 Ⅰ—27	Ⅰ—30	Ⅱ—9	Ⅱ—17	Ⅱ—24	Ⅱ—27	Ⅲ—6	Ⅲ—18
<5 cm	99	99	53	100	75	85	79	28
>5 cm	1	1	47	0	25	15	21	72

Body length	Ⅲ—23	Ⅲ—27	Ⅲ—30	Ⅳ—2	Ⅳ—11	Ⅳ—15	Ⅳ—18	Ⅳ—20	Ⅳ—23	Ⅳ—28
<5 cm	6	28	21	17	88	10	42	67	50	62
>5 cm	94	72	79	83	12	90	58	33	50	38

即ち，放流用種苗の採捕は３月中旬より行い，４月中旬迄の 40 日間が好適で，この間は体長 5cm 以上の魚が 70 %も出現している。尚４月下旬になると体長が小さくなり種苗としては好ましくない。

Ⅸ. 海産稚鮎出現時の水温

本県沿岸に於ける海産稚鮎の出現時の水温については１月上旬から４月下旬迄橘湾で調べた（第６図）が稚鮎棲息場の最低水温は７°Cで鮎の放流用種苗として利用出来る期間の水温は 10°C～13°C であり，水温 10°C の出現は稚鮎採捕期の目安となる。

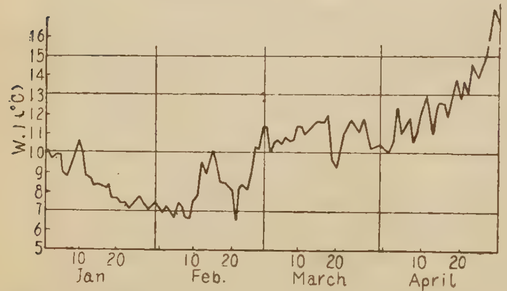


Fig. 6 Daily variation of water temperature at the settled station of the cost of Tachibana Bay Tokushima prefecture, from January to April in 1953.

Ⅹ. 摘　　要

1） 橘湾を中心とした徳島県沿岸に於ける海産稚鮎の生態の二，三について研究を行つた。

2） 橘湾には大体四群出現している。即ち第一群は１月下旬～２月中旬，第二群は２月中旬～３月上旬，第三群は３月下旬～４月上旬，第四群は４月中旬以降に出現する。

3） 海産稚鮎は大体２旬の後，遡上する模様である。

4） 体長と体重との関係は，海産稚鮎は $w = 0.00193 \angle^{3.814}$． 遡上鮎は $w = 0.01056 \angle^{2.986}$ で現わされる。

5） 平均肥満度は３月中旬から４月中旬にかけて増大し，以後は逓減している。

6） 稚鮎の食餌は大部分が動物性で鈴木[7]（1942）の調査と同一である。尚，食餌量は体形の大きいもの程多く摂つている。

7） 蓄養に耐え得る体長は 5cm 以上で，この大いさをもつ魚体の出現時期は３月中旬から４月中旬迄である。よつて海産稚鮎の採捕を行うには，体長 5cm 以上魚の最も多く出現する３月中旬から約 40 日間が好ましい。尚この間の水温は 10～13°C である。

参 考 文 献

1） 農林省水試：海産稚鮎利用養殖調査成績，水試試験調査資料，**2～4**，(1953～1937).

2） 中野宗治他4名：アユ（仔魚）の水温に対する抵抗試験，水試報告，**8**，(1937).

3） 堀田秀之：海産稚鮎の生態について，魚類学雑誌，**3**，1 (1953).

4） 加藤孝他1名：那賀川に於ける遡上鮎の体長変化，徳水試報告，(1951).

5） 水産庁資料課：海産稚鮎採捕事業に関する調査報告，調査資料，11，(1949).

6） 鈴木順：静岡県吉田地方のシラス鮎について，水産研究誌 **37**，1 (1942).

7） 鈴木順：シラス鮎及び河稚鮎の食餌，水産研究誌，**37**，2 (1942).

8） 石山礼蔵：イワシ類シラスの研究，水産研究誌，**40**，2 (1950).

魚群探知機によるスケトウダラ産卵群の生態について

高 倉 輝 男
（岩内郡水産振興会）

The Behavior of the Spawning Pollack Schools Recorded By Fish-Detector

Teruwo TAKAKURA

The results of the investigation carried out by the present author on the behavior of the spawning pollack schools by means of Fish-Detector and other various fishing implements are summarized as follows :—

（1） Schools of spawning migration are found distributed in various shapes of band, cloud, and nimbus.

（2） The depth of migration is not decided by temperature, depth, and topography of sea-bottom : it is distributed over very wide limit.

（3） Sexual segregation is found to exist, males inhabit upper layer and the other lower one.

（4） Immature groups come to migration together with spawning groups, but they are separated from the latter staying in waters shallower than that in which the spawner inhabit.

I 緒 言

魚群探知機を用いて魚群の生態を研究した文献は屢々見受けられるがスケトウダラの如く深浅移動の激しい魚種について考察されたものは見当らない。筆者はスケトウダラ産卵群の生態を調査するため双葉理工株式会社製湿式記録紙使用の魚群探知機を用い北海道日本海側岩内湾のスケトウダラの漁場で延繩，刺網，その他の釣具等を併用して試験した結果その生態に二三の新知見を得たので報告する。

II 実 験 結 果

第1図は昭和 27 年 11 月 10 日 12 時岩内湾スケトウダラ漁場で記録した魚群の様相であり第2図は同年 11 月 25 日の記録である。即ち魚群は海底の起伏に関係なく水深 100 米層に密集し行儀よく帯状に分布しその幅は水深 80 米から 110 米までの 30 米である。

分布層の水温は 7°c～8°c であり魚体は雌雄混同し精卵共に未熟である。A地点以浅の魚群は例外なく1年及至2年生の低齢魚であり産卵群とは全く関係がない。

第3図は同年 12 月 15 日同一場所に於て記録した魚群の実態であるが棲息水深は 100 米から 160 米に亘る 40 米の幅を有し水温 5.5 °c～8.5 °c で2層乃至3層の雲帯状をなす。魚体の精卵はその 40% が完熟であり下層に雌多く雄は上層に多い。

第4図は 28 年1月 15 日の記録であるが水深 80 米から 160 米までの広範囲に分散し乱雲形を呈する。昼夜の別によつてその形状に変化を認めることはないが低層に行くに従つて雌群が多く上層は産卵に関係の

1953 年9月 12 日受理

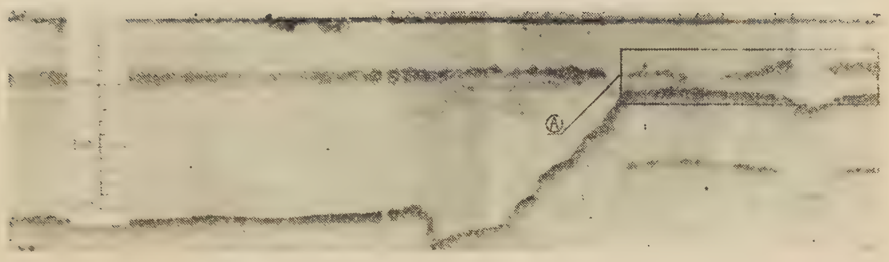


Fig. 1 Images of the pollack schools recorded by Fish-detector on Nov. 15, 1952. A, young and immature groups.

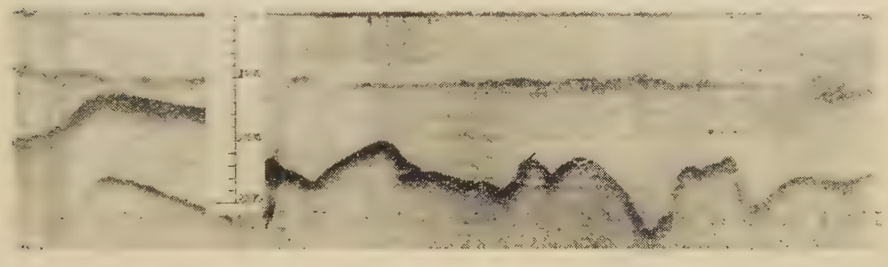


Fig. 2 Image of schools of the fish, taken on Nov. 25, 1952.

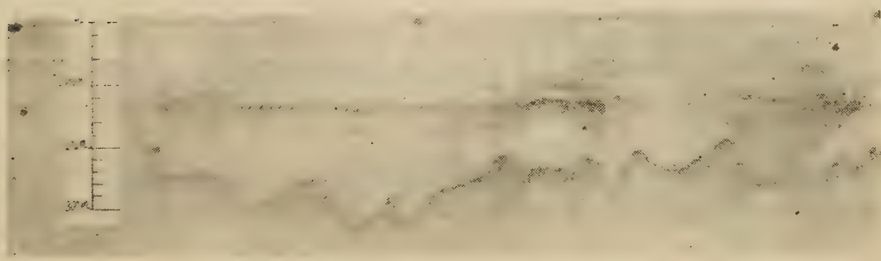


Fig. 3 Image of schools of the fish, taken on Dec. 15, 1952. Two or three bands are seen.

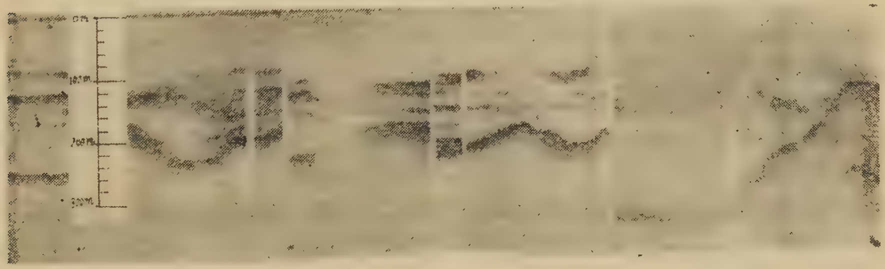


Fig. 4 Image of schools of the fish, recorded on Jan. 15, 1953. Many bands are detected.

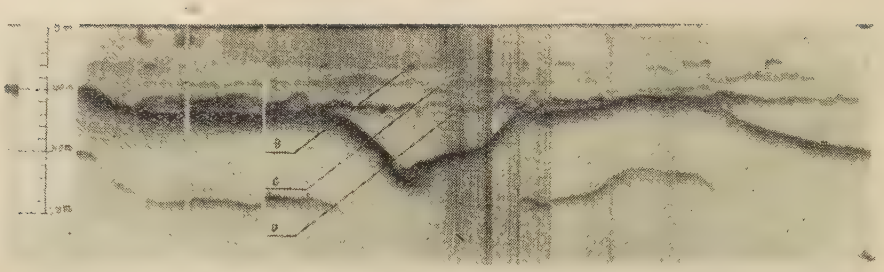


Fig. 5 Image of schools of the fish, recorded Feb. 15, 1953. Three groups (B—D) are seen. B, fooding group ; C, male group ; D, female one.

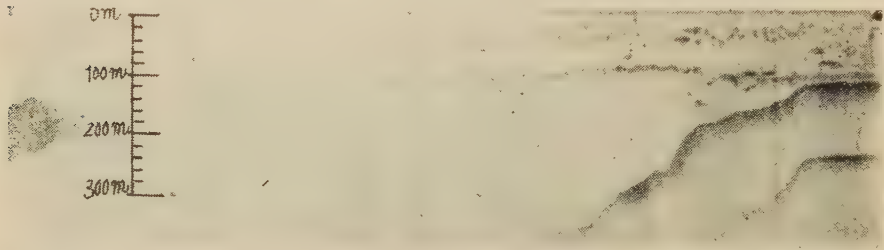


Fig. 6 Image of schools of the fish, taken on March 15, 1953. Almost all fish are on fooding migration.

ない低齢魚及び雄が大部分である。分布帯の水温は 3°c～6°c を示し精卵共に完熟し放卵魚が 20%～30 % を占める。

第5図は同年2月 15 日の記録であり産卵群は判然と2層に別れ帯状となる。分布水深は 80 米及至 100 米であり上帯の魚群は大半が完熟の雄群であり 120 米及至 140 米の低層に分布した下層帯は完熟雌が主群である。棲息帯の水温は 4°c～5°cである。80 米以浅に飛雲状に点在するのは産卵後索餌洄游に移つた魚群である。

第5図は同年3月 15 日の記録で 120 米以浅に飛雲状に分散しているものは殆んど全部が産卵後の魚群である。4 月になれば魚群は更に浮上し 15 米以浅を洄游して広範囲に分散し漁場から逐次姿を消す。此の時の水温は 5°c～10°c である。

Ⅲ 要　　約

スケトウダラの産卵洄游期に於ける魚群の動態及び産卵時に於ける雌雄群の状態を観察したがその結果は次の如く要約される。

（1） 産卵洄游の全期を通じ棲息層の水温は3°c～10°c であり水温が棲息深度を決定するとは思われない。

（2） 昼夜の別による棲息深度の変化はみられない。

（3） 卵は表面から 100 米水深までの間に分散浮游し，産卵群は他の魚種と異り雌雄両群が分離しているようである（第5図)。

（4） 産卵群と産卵に関係のない低齢魚は同時に洄游しているようであるが低齢魚は比較的浅い所に密集して帯状群をなし（第1図，A）産卵群とは分離しているようである。

本稿を終るに当り御校閲を賜わつた理学博士久保伊津男教授及び研究費の援助を頂いた岩内郡漁業協同組合に深謝する。

ソトオリ貝より得たる寄生性橈脚類の一種 *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 に就て

保科利一・杉浦靖夫
（東京水産大学）

On a Parasitic Copepoda, *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 Obtained from a Species of Bivalve, *Laternula kamakurana* PILSBRY

Toshikazu HOSHINA and Yasuo SUGIURA

The Present paper deals with the description of a parasitic copepod found on the gill lamella of a species of bivalves, *Laternula kamakurana* PILSBRY which collected from Kanazawa Bay, Kanagawa Pref. on Sept. 4, 1951. The parasite is referable to *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 and the *Laternula kamakurana* PILSBRY is presented here as a new host of the species (Fig 1, and Table 1~2).

主著者はソトオリ貝（*Laternula kamakurana* PILSBRY）に寄生する幼吸虫の一種 *Proctotrematoides pisodontophidis* YAMAGUTI, 1938 の発育史に関する研究上，同虫の感染を受けて居ないソトオリ貝を得る目的で，神奈川県金沢湾産のソトオリ貝を調査中，偶々鰓葉上に一種の寄生性橈脚類を宿せる貝を発見せるを以て，著者等が調査せる結果，該虫は先に山口博士[1]により二見産イタボガキの鰓腔に発見，記載されて居る *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 に同定される種と認められた。本種に就ては詳細に記載されて居るが，山口氏の採集された標本は卵嚢を有せざるものであった為卵嚢に就ての記載がなく，又ソトオリ貝に寄生せる事例は未報告であるから，玆に調査の結果を報告する。本研究上，供試材料の採集に協力された東京水産大学職員長谷川久二郎氏に深謝の意を表する。

供試材料

1951 年9月4日，神奈川県金沢湾で採集せるソトオリ貝 200 個体を調査中，1個体の鰓葉に発見した雌虫1個体で，アルコールに保存せる標本を実験に供した。

実験結果

Fig 1. 参照　体色――生鮮時淡黄褐色，体の各節の大きさ第1表の通り。

第1触角――6節よりなり，長さ 0.28～0.30mm，第1節の腹面基部に強大な1刺と末端に4本の剛毛あり，第2節に 12，第3節に7，第4節に5，第5節に2，第6節に6本の剛毛を備う。第2触角 ―3節よりなり基節は大きく，長さ 0.15mm，巾 0.08mm を算し，前縁末端に1本の剛毛を有する。第2節は

1953 年 12 月 14 日受理

長さ 0.21mm 巾 0.02mm で弓状をなし，前縁基部近くに1本，末端に3本の剛毛があり，又基部から中央部に亘り十数本の微刺が見られる。末節は中央部にて節を有する小鈎となつて居る。大腮——其の末端部が2の櫛状叉よりなる。第1小腮——円筒状で末端に3本の剛毛があり，そのうち外側の1本は著しく長い。

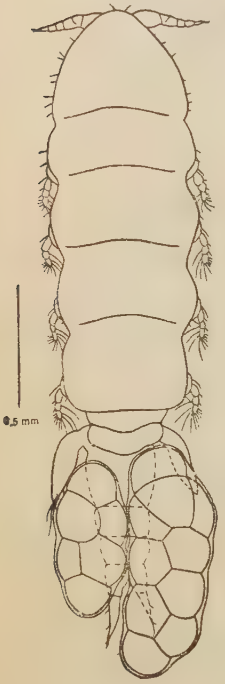


Fig. 1

Table 1. Size of each segment

Body parts \ Length and Breadth		Length mm.	Breadth mm.
Head		0.45	0.56
Thorax	1st Seg.	0.22	0.60
	2nd 〃	0.30	0.62
	3rd 〃	0.30	0.58
	4th 〃	0.30	0.53
	5th 〃	0.12	0.32
	Genital 〃	0.27	0.32
Abdomen	1st Seg.	0.16	0.21
	2nd 〃	0.11	0.18
	3rd 〃	0.12	0.18
	Caudal rami	0.19	0.04

Table 2. Numbers and arrangements of setae and spine on each ramus of thoracic appendages

Leg \ Ramus		Exopod 1st Seg.	Exopod 2nd Seg.	Exopod 3rd Seg.	Endopod 1st Seg.	Endopod 2nd Seg.	Endopod 3rd Seg.
1st	P. S.	0	1	4	1	1	4
	S.	1	1	4	0	0	2
2nd	P. S.	0	1	5	1	2	3
	S.	1	1	4	0	0	3
3rd	P. S.	0	1	5	1	2	2
	S.	1	1	3	0	0	4
4th	P. S.	0	1	5	1	2	1
	S.	1	1	4	0	0	4

P. S. =Prumose setae　　S=Spine



Fig. 2

第2小腮——基部の腹面後縁に多数の小刺を備え，末節叉状部には8本の歯がある。顎脚——第2小腮の基部後方にあり結節状をなして居る。第1～4脚——2枝，各枝は3節，各基脚は2節よりなり，基節の腹面後縁並に各枝外縁に多数の微刺を有する。第1脚の基節には，外側に1本の剛毛，内側に1本の櫛状剛毛及小刺を有する（Fig. 2参照)。

第1～4脚各枝に生ずる刺及び羽状剛毛の配置及び数は第2表の通り。

第5脚——単枝で2節よりなり，基節は短く背面末端近くに1本の剛毛を有する。末節は大きく，長さは巾の2倍で末端近い内側に1本の剛毛と末端周囲に3本の剛毛があり，又内側には基節から末端に向け多数の微刺が分布して居る。卵嚢——右側のもので長さ 0.84mm，巾 0.32mm，左側のものは長さ 0.63mm，巾 0.30mm を算し，卵は大きく亜球形，卵数少く，長径 0.20～0.23mm 短径 0.17～0.21mm である。尾刺——2節よりなり長さ 0.19mm 巾 0.04mm，基節の中央部には2本の剛毛と末

節近くに若干の微刺あり，末節には基部及び中央部に 4 本，末端に 3 本の剛毛があり尙又中央部より末端に亘り多数の微刺を認める。

論　　議

以上記載せる通り，本虫は其の形態，触角，口器，胸脚等の構造が *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 によく一致する。唯触角に生じて居る剛毛数及び胸脚の各枝内側に生ずる長い剛毛は羽状剛毛である点等微細な点が異るだけであつて両者は区別し難い，從つて上記の種類は *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 に同定さるべきものと思われる。

摘　　要

ソトオリ貝の鰓葉に寄生せる橈脚類の一種を *Pseudomyicola ostreae* YAMAGUTI, 1936 に同定記載した。ソトオリ貝に本虫が発見されたのは本例が最初である。

文　　献

1. YAMAGUTI, S. 1936. Parasitic Copepods from Mollusks of Japan, I. Jap. Jour. Zool. 7 (1), PP. 113～127.

On the New Copepod, *Caligus calotomi* n. sp., Parasitic on the Fish, *Calotomus japonicus* (C. & V.)

(With 2 text-figures)

Sueo M. SHIINO
(Faculty of Fisheries, Mie Prefectural University)

Description of the new Caligid Copepod given below is based on the female found on the body surface of *Calotomus japonicus* (C. & V.) taken at Nagasima, Mie Prefecture. Another female, showing the same characters as those of the type, has been captured in a net while swimming freely in an aquarium at Seto Marine Biological Laboratory, Sirahama, Wakayama Prefecture.

Caligus calotomi n. sp.

Pale brownish in alcohol, without pigment spots. Entire length including egg strings 6.30 mm, body excluding caudal rami 4.05 mm × 2.52 mm, egg strings 2.83 mm long (Figs. 1 & 2).

Carapace occupying 2/3 the entire length, as long as wide. Frontal plates slightly arched, with lunules apart. Two sides gracefully round and diverging backwards. Lateral areas narrow. Postero-median lobe half as wide as carapace, with more or less trapezoidal margin, and extending beyond lateral lobes. Sinuses obovate, widely open. Transverse dorsal suture curved anteriorly at the centre, separating cephalic from thoracic areas in the proportion of 2 to 3. Eye in the middle of former area. Fourth thoracic segment 1/4 as wide as carapace, but very short, transversely linear, and partly overlapped by carapace. Genital segment slightly less than twice the width of preceding segment, wider than long. Anterior border somewhat depressed on the median, continuing gracefully to well-

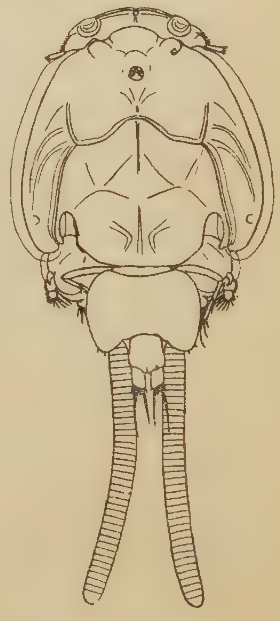


Fig. 1 *Caligus calotomi* n. sp., female. ×12.6

* The study was carried out with the aid of grant from the Science Research Fund of the Department of Education
Received Sptember 12, 1953.

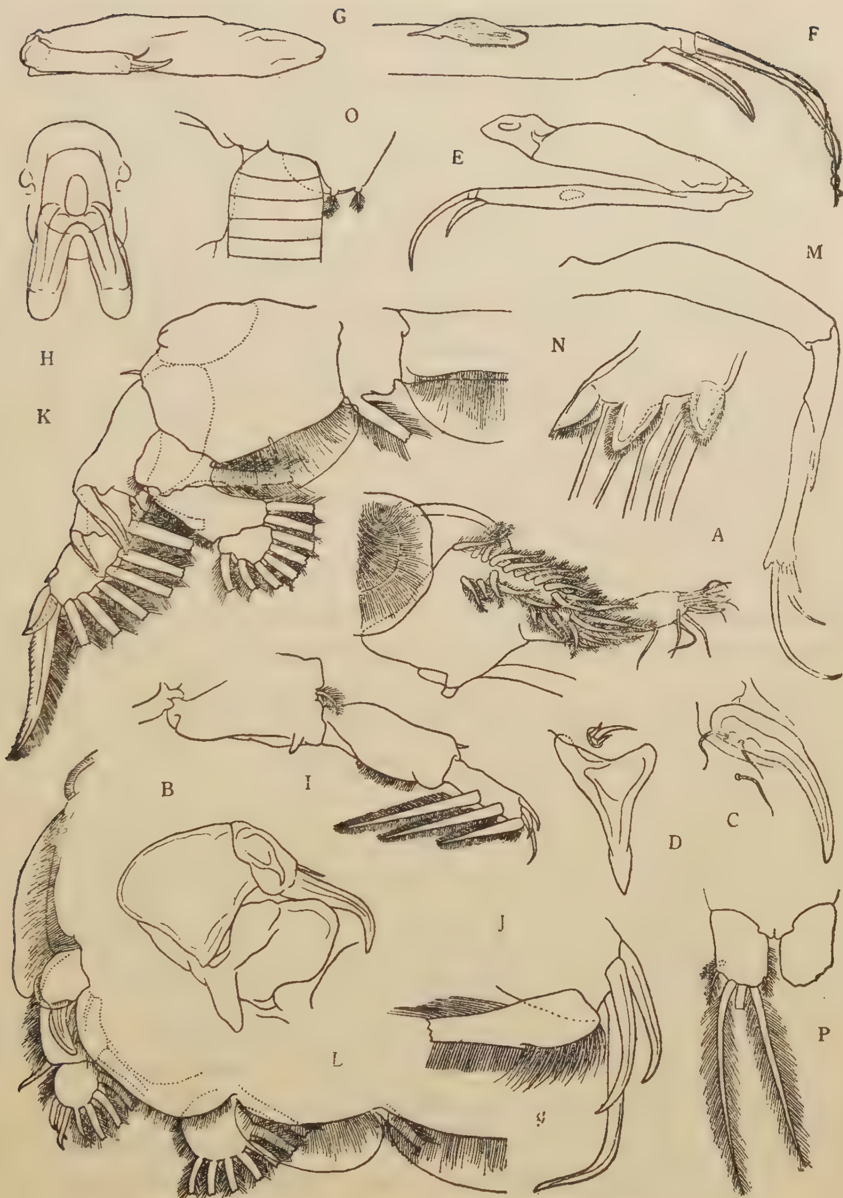


Fig. 2 Appendages of *Caligus calotomi* n. sp.

A, 1st antenna ; B, 2nd antenna ; C, 1st maxilla ; D, 2nd maxilla ; E, 1st maxilliped ; F, apical portion of same, further enlarged ; G, 2nd maxilliped ; H, sternal furca ; I, 1st swimming leg ; J, tip of same, further enlarged ; K, 2nd leg ; L, 3rd leg ; M, 4th leg ; N, same, basal portion of apical spines, further enlarged ; O, postero-lateral region of genital segment, showing 5th leg rudiment, ventral view ; P, caudal ramus.

A ×30, B—D, G, H ×87, E, I, K—M ×60, F ×153, J, N ×305, O, P ×47.

round sides; posterior border emarginate, developing short, blunt lateral lobes. Abdomen small, 1/3 as wide as genital segment, and as long as wide. It is somewhat narrowed anteriorly, and has slightly undulated sides and V-shaped posterior border.

First antenna as usual in structure. Terminal claw of 2nd antennae slender, curved only near the tip, bearing a hook-like spine and a thin hair; basal joint with a large, blunt, dactyliform posterior process. Two pairs of maxillae relatively stout. First pair long, slightly bent in a sickle-shape; 2nd pair with a broad base and a narrow tip which is brimmed with an oval, apically pointed lamina. Distal joint of 1st maxillipeds slender and carrying some distance behind its tip a narrow, fusiform accessory lamina, finely pectinate on margin; 2 apical claws with similarly pectinate, narrow rims, those on longer claw spirally twisted around it axis. Second maxillipeds feeble; palm shorter and more slender than basal joint of 1st pair, rod-shaped and less than 1/5 as wide as long; claw nearly straight, hardly reaching the centre of palm when closed, and with a short accessory spinule. Branches of sternal furca broad, diverging in a V-shape; each of them brimmed on both inner and outer borders, ending in blunt, flattened apex. Base of the furca oval, with central foramen of similar shape. Arrangements of spines, setae, and other armatures on 4 pairs of swimming legs are as indicated in the following diagram:**

Leg	Border	Sternal plate	Protopodite		Exopodite			Endopodite		
			I	II	I	II	III	I	II	III
I	outer		1p		1rh	2h, 1H				
	inner				c	3P				
II	outer	f		f, 1s	f, 1H	1H	1rh, 1H, 1Q	c	c	
	inner		1P	f, 1s	c, 1P	c, 1P	5P	1P	c, 2P	6P
III	outer	f	f, 1p		1H′, c, 1h	c, 3h			c	
	inner		1P, f, c		1P	4P		1P	6P	
IV	outer				1H	3H				
	inner									

First legs with a small dactyliform rudiment of endopodite on posterior border of protopodite close to its end. Structure of plumose spines on 3rd joint rather peculiar: marginal cilia are rather stiff, of uniform length, and regularly arranged like the teeth of a comb, except for a short basal part of outer border of spines, where they are longer, curved and issued somewhat irregularly. Terminal spines consist of subequal 2 and much longer innermost 1, all curved at their apices. Spine on outer border of first 2 exopodite joints of 2nd legs with narrow rims. Of external spines on

** List of abbreviations: c, row of setae; f, membraneous flange; H, longer spine; h, shorter spine; H′, hook; P, longer plumose spine; p, shorter plumose spine; Q, spine ciliated on one side, rimmed on the other; rh, rudimentary spine; s, solitary hair.

3rd joint, basal one rudimentary, 2nd one well-developed, with a broad, crescent internal rim, and apical one far longer, attaining the lengths of other plumose spines, brimmed on outer border, but ciliated on inner border. Two rami of 3rd legs widely apart; exopodite 2-jointed, while endopodite 1-jointed, basal joint being fused with protopodite and represented by its crescent border interposed between the rami. Hook on exopodite with 2 separate rims, one on basal part and the other on terminal part. Fourth legs elongate, slender, 3-jointed. Spines on apical joint graded in length from within outwards, the innermost being 3 times longer than the outermost; each of them accompanied at the base with a triangular lamina, finely pectinate around its circumference. Spine on 2nd joint without basal lamina. Fifth leg rudiments a pair of small round elevations on ventral surface of posterior lobes of genital segment; each of them tipped by 2 short plumose spines. Caudal rami small, longer than wide, with 3 terminal plumose spines. They bear, further, 3 similar, but much shorter spinules, arranged 1 at outer distal angle and 2 at inner angle. Inner border of the rami ciliated. Egg tubes rather thin, about as long as carapace.

Type is retained in Mie Prefectural University.

Remarks: In the configuration of the genital segment and of the abdomen, the new species is closer to *centrodonti* BAIRD[4,7] than to any other of the valid species of the genus *Caligus*, which surpass a hundred in number. It differs from that species, however, in the absence of the rudiments of lateral plates on the 4th thoracic segment and in the structure of some of the appendages. Palm of the 2nd maxillipeds, which is very slender and elongate in the new species, is enlarged into a triangle in BAIRD's species. Of 3 terminal spines on the 1st legs, the longest is the inner one in the former, whereas it is the outer one in the latter, and the longest of those on the distal joint of the 4th legs is represented by the inner spine in one, but by the middle one in the other. Sternal furca ending in blunt apices in *calotomi* is acuminate in *centrodonti*. The new species resembles further, though less closely, *teres* WILSON[7], *belones* KRÖYER[7], *lacustris* STP. & LÜTK.[6], *balistae* STP. & LÜTK.[6], *patulus* WILSON[8], *remorae* BRIAN[1], *labracis* T. SCOTT[3,4], and *minimus* OTTO[2,4], in the constitusion of the posterior body segment. In all of them, however, the genital segment is relatively narrower and the appendages are also different in structure. *C. brevicaudatus* A. SCOTT[4], is similar to the new species in the 2nd maxillipeds having a slender palm and a nearly straight claw, besides in the shape of the genital segment, but the palm of the named limbs is relatively broader than in the present case. Of Japanese species, *oviceps* SHIINO[5] and *cordiventris* SHIINO[5] are somewhat resembling the new species in the genital segment, but different in its complete fusion with the 4th thoracic segment as well as in the constitution of the appendages.

References

1) A. Brian: Arch. Parasitol., **9**, 564—567 (1905).

2) ....: Ann. del Mus. Civ. di St. Nat., **57**, 152—211 (1935).

3) T. Scott: Rep. Fish. Board Scotland, 20th Ann. Rep., 288—303 (1902).

4) T. Scott & A. Scott: The British Parasitic Copepoda, 2 vols., 1—252, pls. 1—72 (1913).

5) S. M. Shiino: Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie, **1**, 79—113 (1952).

6) J. J. Steenstrup & C. F. Lütken: Kongel. Dansk Vidensk. Selsk. Skr., Naturh. og Math. Afd., **5**, 343—432, pls. 1—15 (1861).

7) C. B. Wilson: Proc. U. S. Nat. Mus., **28**, 479—692, pls. 5—29 (1905).

8) ....: J. Washing. Acad. Sci.., **27**, 423—431 (1937).

On *Caligus latigenitalis* n. sp., a Copepod Parasitic on the Fish, *Sparus macrocephalu* (BASILEWSKY)

(With 1 text-figure)

Sueo M. SHIINO
Faculty of Fisheries, Mie Prefectural University

Last year, I reported the ocurrence of *Caligus epinepheli* YAMAGUTI on the body surface of *Sparus macrocephalus* (BASILEWSKY). I obtained recently another Copepod belonging to the same genus from the named fish, and found that it is new to science. It will be described below under the name of *Caligus latigenitalis* n. sp.*

Caligus latigenitalis n. sp.

On the body surface of *Sparus macrocephalus* (BASILEWSKY) taken at Momotori, Mie Prefecture. A single female, no male.

Color in alcohol pale yellowish brown, without black pigment. Body exclusive of caudal rami 3.72 mm × 2.28 mm.

Carapace occupying 2/3 the entire length, as wide as long, somewhat wider posteriorly than anteriorly. Frontal plates with a shallow median notch, forming an arc on either side. Lunules large, apart from each other. Lateral margins gracefully round, with moderately broad rims. Thoracic area 1/3 longer than cephalic area on the midline; transverse suture separating them convex forwards, but flattened at the centre. Lateral areas narrow, and attenuating towards posterior ends which do not extend beyond median lobe. This lobe about half the entire width, trapezoid, having sides diagonal to body axis and lateral corners round; posterior margin slightly arched and somewhat more convex in central region. Sinuses on either side of the lobe widely open. Eye at the centre of cephalic area. Fourth thoracic segment a little narrower than 1/4 the entire width, 4 times as wide as its own length, transversely linear, with blunt sides. Genital segment large, about 1/3 as long as carapace, and about 1/2 wider than its own length. It is quadrilateral, having well-round corners. Abdomen less than 1/2 as long as preceding segment, slightly wider than long, squarish, and with posterior border insensibly V-shaped.

First antennae as usual in structure. Apical claw of 2nd antennae strongly curved,

* The study was enabled by the financial aid from the Scientific Research Fund of the Department of Education.

Received Oct. 20, 1953.

bearing a thicker and a thinner hairs; posterior process of basal joint long, attenuating towards the tip, where it expands into a fusiform blade. First maxillae well curved, gradually narrowing apically. Second maxillae smaller than 1st, with a relatively narrow base and an externally curved apex. First maxillipeds with a small, dactyliform basal process; claws with finely pectinate, narrow rims. Accessory lobe on distal joint linguiform, similarly beset with fine pectinations. Second maxillipeds feeble, having fusiform palm, width of which is 1/4 of the length; finger 1/2 as long as palm, nearly straight, with sharp terminal ungulus and a short accessory spine. Branches of sternal fork broad, only slightly divergent, ending in flattened, broader, blunt apices. Each of them is accompanied on the outside of the base with an oval tubercle. Arrangements of spines and other armatures on 4 pairs of swimming legs will be made clear by the following table:**

Leg	Border	Sternal plate	Protopodite		Exopodite			Endopodite		
			I	II	I	II	III	I	II	III
I	outer				1h	3h, 1H				
	inner		1p		c	3P				
II	outer	f		f, 1s	f, 1H	1H	1rh, 1h, 1Q	c	cc	cc
	inner		1P, 1rh	f, 1s	c, 1P	c, 1P	5P	1P	c, 2P	c, 6P
III	outer	f	f, 1P		1H′, c, 1H	c, 3H			c	
	inner		1P, f, 2s, c		c, 1P	4P		1P	6P	
IV	outer		1s, 1p		2s, 1H	1H, 3H				
	inner									

First legs with a slender, dactyliform rudiment of endopodite at the end of protopodite. Of terminal spines, outer 3 short, subequal in length, bifurcate at their apices into a thicker, curved branch and a thinner, straight one, except the outermost which is simply curved; innermost spine far longer, unbranched, and with tip bending inwards. Sternum just behind this pair of legs with an oval tubercle on each side of mid-line. Apical 2 endopodite joints of 2nd legs thickly covered with short hairs on outer halves of their anterior surfaces. External spine on proximal 2 joints of exopodite brimmed on outer border. Basal spine on external margin of 3rd joint rudimentary, next one longer and yet feeble, with obovate apical rim, and terminal one normally well-developed, with external rim and internal row of cilia. Third legs with 2 rami apart; exopodite 2-jointed, while endopodite 1-jointed, basal joint being

** List of abbreviations: c, row of cilia; cc, ciliated area; f, membraneous rim; H, longer spine; h, shorter spine; H′, hook; P, longer plumose spine; p; shorter plumose spine; Q, spine ciliated on one side, brimmed on the other; rh, rudimentary spine: s, solitary seta. Roman numerals indicate the numerical orders of the legs or joints, and Arabian ones the number of spines present on each of them.



Text-fig. *Caligus latigenitalis* n. sp., female.

A, female, dorsal view; B, 1st antenna; C, 2nd antenna, 1st and 2nd maxillae in situ; D, 1st maxilliped; E, 2nd maxilliped; F, sternal furca; G, 1st swimming leg; H, apical spines of same, further enlarged; I, 2nd leg; J, 3rd leg; K, 4th leg; L, tip of same, viewed from the other side, further enlarged; M, postero-lateral portion of genital segment, with abdomen and caudal ramus.

A ×17, B–E, G, I–K ×75, F ×108, H ×134, L ×303, M ×31.

represented by a crescent border of protopodite put between the rami. Hook on exopodite with both basal and apical portions fringed with narrow rim on the outside. Fouth legs elongate slender, 3-jointed. Of 4 spines on apical joint, inner 3 terminal, while the rest one on outer border of the joint a little behind its tip. Innermost spine twice as long as others which are subequal, and spine on 2nd joint intermediate; all with narrow rims along their lengths. There is at the base of each of 2 inner terminal spines a small, hand-like lamina, bearing a few conical fingers; it is reduced in an insignificant crescent body at the base of outer spine, and absent from the solitary spine on outer border. Genital segment has 2 short, plumose spines, each surmounting on a low tubercle at either postero-lateral angle, but they may have no relation with 5th leg rudiments. Caudal rami very small, with termina spines entirely broken, but retaining 2 and 1 minute plumose spines respectively at outer and inner ends of their posterior borders, and ciliated along inner borders.

The type is in Mie Prefectural University.

Remarks: The new species is the closest to *C. labracis* T. SCOTT[9,10] in having a quadrilateral genital segment which is wider than long, but the two are different in the structure of the sternal fork and of the 4th swimming legs. In SCOTT's species, the branches of the fork have their apices internally expanded, and the 4th legs, being relatively shorter, carry only 2 apical spines instead of 4 in the new species. The frontal plates are more prominent in his species. In the outline of the named segment, the new species resembles, though less closely, *rapax* M.-EDWARDS[2,3,7,12,13,14,16], *aliuncus* WILSON[14], *latifrons* WILSON[14], *tanago* YAMAGUTI[17], *parvus* BASSETT-SMITH[1], *zei* NORMAN & T. SCOTT[6,8,10], *bicycletus* HEEGAARD[4], *patulus* WILSON[16], and *eventilis* LEIGH-SHARPE[5]. It is discriminated from all of them by one or by the combination of the following characters: structure of sternal fork, relatively shorter abdomen, and feeble, fusiform palm of the 2nd maxillipeds.

References

1. P. W. BASSETT-SMITH: Ann. Mag. Nat. Hist., (7) **1**, 1—17, pls. 1—7 (1898).
2. A. BRIAN: Rés. Camp. Sci. Monaco, Fasc. **38**, 1—58, pls. 1—12 (1912).
3. ………… : Ann. del Mus. Civ. di St. Nat., **57**, 152—211 (1935).
4. P. E. HEEGAARD: Ark. f. zöol., **35 A**, no. 18, 1—27 (1945).
5. W. H. LEIGH-SHARPE: Siboga-Exped. **29 b**, 1—41 (1938).
6. C. L. OAKLEY: Parasitol., **18**, 402—409 (1926).
7. P. OLSSON: Lunds Univ. Årsskr., **5**, 1—49, pls. 1—2 (1868).
8. A. SCOTT: Trans. Liverpool Biol. Soc., 1906, 191—201, pls. 2—7 (1906).
9. T. SCOTT: Rep. Fish. Board Scotland, 20th Ann. Rept., 288—299, pls. 12—13 (1902).
10. ……& A. SCOTT: The British Parasitic Copepoda, 2 vols., 1—252, pls. A, B, 1—72 (1913).

11. S. M. SHIINO: Rep. Fac. Fish., Pref. Univ. Mie, **1**, 79—113 (1913).

12. J. J. STEENSTRUP & C. F. LÜTKEN: Kongel. Dansk. Vidensk. Selsk. Skr., 5te Raek., Naturh. og Math. Afd., **5**, 343—432, pls. 1—15 (1861).

13. R. THOMSEN: Commun. Zool. del Mus. Hist. Nat. Montevideo, **3**, no. 54, 1—41, pls. 1—14 (1949).

14. C. B. WILSON: Proc. U. S. Nat. Mus., **28**, 479—672, pls. 5—29 (1905).

15. ....: Bull. U. S. Nat. Mus., **158**, 1—635, pls. 1—40 (1932).

16. ....: J. Wash. Acad. Sci., **27**, 423—431 (1937).

17. S. YAMAGUTI: Vol. Jubilae pro Prof. SADAO YOSHIDA, **2**, Osaka, 443—487, pls. 14—33 (1939).

Note on *Caligus quadratus* n. sp., a Copepod Parasitic on the Fish, *Neothynnus macropterus* (T. & S.)

(With 1 text-figure)

Sueo M. SHIINO
Faculty of Fisheries, Mie Prefectural University

The new Caligid Copepod to be described in this note was found on the inner surface of the gill operculum of the fish, *Neothynnus macropterus* (T. & S.), purchased at the fish-market at Simakatu, Mie Prefecture. The specimen consists of a single female which is preserved in Mie Prefectural University.*

Caligus quadratus n. sp.

Color of female whitish in alcohol, semi-transparent, without pigment spots. Entire length including egg strings 5.96 mm, body excluding caudal rami 4.82 mm × 1.70 mm, egg strings 2.66 mm long.

Carapace ovate, as long as wide, occupying 2/5 the body length. Frontal plates prominent, more than half the entire width, with margin emarginate at the centre; lunules far apart from each other. Two sides widely round, with an insignificant notch some distance behind anterior end. Postero-median lobe almost as wide as frontal plates, with gently curved margin, but somewhat angular at extreme lateral ends, and extending a trifle beyond lateral lobes, whose blunt apices are turned inwards. Sinuses small, inclined to the median axis. Transverse dorsal suture at the centre of carapace, arched anteriorly, and making a continuous semicircle together with curved posterior halves of longitudinal sutures. Eye placed 1/3 behind the anterior end of cephalic area. Fourth thoracic segment short, less than 1/3 as wide as carapace, constricted both in front and behind, having round sides. Genital segment somewhat shorter and narrower than carapace, and 1/5 longer than its own width. It is approximately quadrilateral, having parallel sides, but both anterior and posterior margins are trilobed, forming short, blunt lobes, one at each lateral angle and another on the median where it articulates with neighbouring segment. Abdomen about as long as and 2/5 as wide as preceding segment, cylindrical, slightly narrowing backwards.

First antennae as usual. Terminal hook of 2nd antennae curving only near the tip

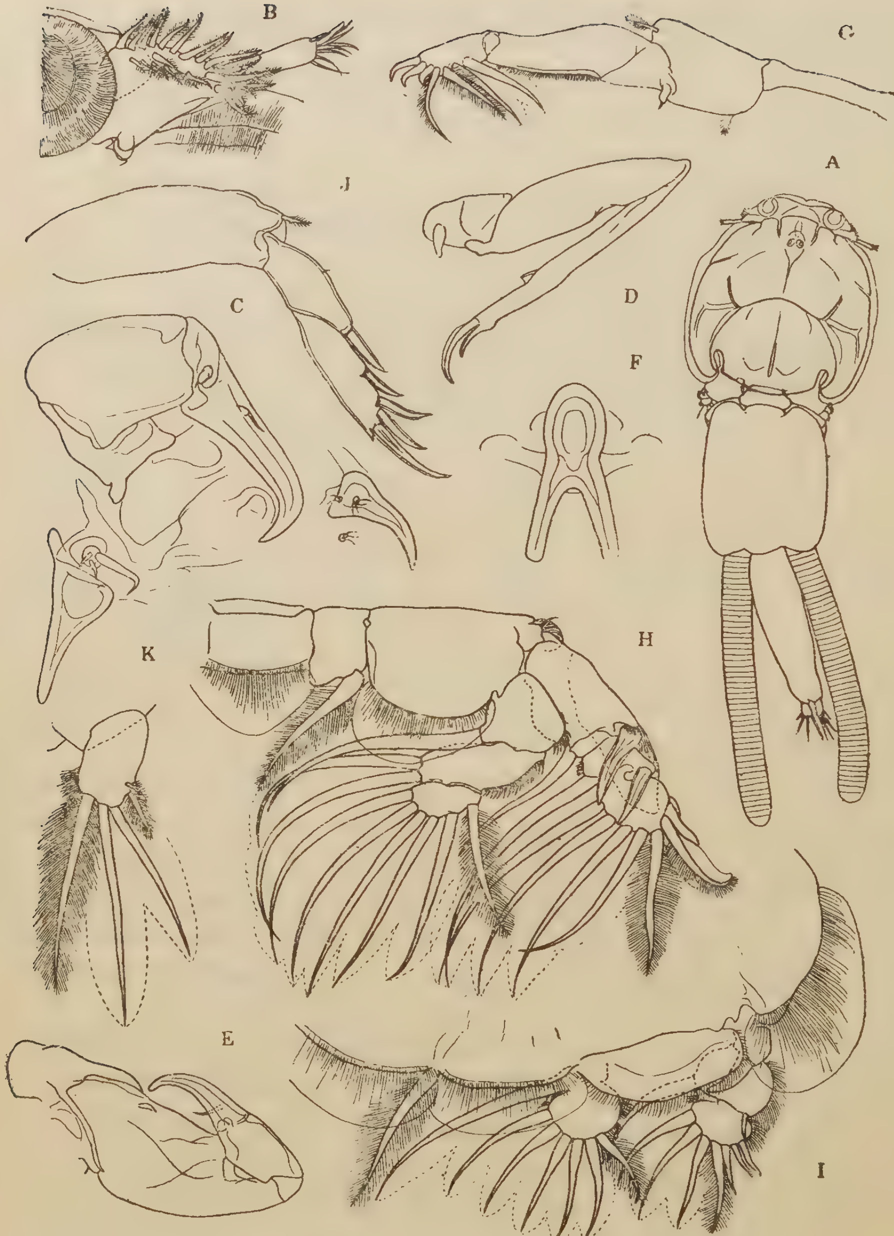
* This is a part of the results of the study progressed by the financial aid from the Scientific Research Fund of the Department of Education.
Received December 5, 1953.

at a right angle, and carrying a short spinule as well as a mammiform papilla, surmounted with a miute hair. Basal joint with a feeble, dactyliform posterior process. First maxillae slightly curved, acuminating to a sharp point. Second maxillae in the shape of an elongate triangle, having blunt tip. First maxillipeds with a dactyliform basal process; apical joint bearing a triangular accessory lamina and relatively short claws, fringed with narrow rims. Second maxillipeds moderately powerful. Palm somewhat inflated, more than twice longer than wide, inner margin raised a little behind its centre into a small crest, against which tip of terminal claw acts. The latter with a sharp, curved tip and a short spine. Branches of sternal fork straight, divergent in a V-shape, ending in blunt tips; base obovate, perforated by a foramen of similar shape. Arrangement of spines and other armatures on 4 pairs of swimming legs may be shown in the following diagram:**

Leg	Border	Sternal plate	Protopodite		Exopodite			Endopodite		
			I	II	I	II	III	I	II	III
I	outer		1p			3H, 1P		1h		
	inner		1p		c	3P				
II	outer	f		1h, f	f, 1H	1H	1h, 1H, 1Q	c, C	C	
	inner		1P	f, 1s	c, 1P	c, 1P	5P	1P	c, 2P	6P
III	outer	f	f		1H′, c, 1h	c, 3h			c	
	inner		1P, f, c		c, 1P	c, 4P		1P	c, 6P	
IV	outer		1p		1s, 1H	1H, 3H				
	inner									

Rudiment of endopodite on 1st legs tipped with a spinule. Of 4 terminal spines on apical joint, outer 3 simple, with curved ends and graded in length from without inwards, the rest far longer, gracefully curved, and ciliated along outer border. Membraneous flange on outer border of protopodite of 2nd legs reduced into a small oval lamina. Of external spines on 3rd exopodite joint, terminal one curved outwards, with comparatively broad membrane on outer border, but ciliated on inner border, 2nd half as long as the named one, without rim or cilia, and 3rd again shorter and feebler. A row of stiff cirri present along outer border of first 2 endopodite joints, though confined to a small terminal portion in 1st joint. Two rami of 3rd legs separated from each other by a crescent, intervening lamella of protopodite. Exopodite 2-jointed, while endopodite substantially 1-jointed, having basal joint

** Abbreviations used in the table: C, row of cirri; c, row of cilia; f, membraneous flange; H, longer spine; h, shorter spine; H′, hook-like spine; P, longer plumose spine; p, shorter plumose spine; Q, spine ciliated on one side, rimmed with membrane on the other; s, solitary hair. Roman numerals indicate the numerical orders of the legs or of the joints, and Arabian ones the numbers of spines or others present on each of them.



Text-Fig. *Caligus quadratus* n. sp., female.

A, 2nd female, dorsal view; B, 1st antenna, ventral view, C, 2nd antenna and 2 maxillae in situ; D, 1st maxilliped, E, 2nd maxilliped; F, sternal fork; G, 1st swimming leg; H, 2nd leg; I, 3rd leg; J, 4th leg; K, caudal ramus.

A ×13.8, B, D, E, G—K, ×75, C, F ×108.

largely coalesced with the named lamella of protopodite. Hook on the former only slightly curved. Fourth legs somewhat plump, 3-jointed, basal joint surpassing combined length of other 2. Spines on latter joints with rather narrow rims, and accompanying at the base of each, or somewhere near it, a small lamina made up by fusion of radiating spinules. Fifth leg rudiments undiscovered. Caudal rami small, quadrate, bearing 3 longer terminal spines, 2 much shorter ones at outer distal angle, and another similar one at inner angle, all plumose in nature. Inner border of the rami ciliated. Egg strings more than half longer than abdomen.

Male unrepresented in present collection.

Remarks: The present species is the closest to the one described by YAMAGUTI[4] under the name of *C. coryphaenae* STP. & LÜTK., in having an elongate, 1-segmented abdomen, besides in the structure of the cephalic and the thoracic appendages***. Principal points of differences between them are discovered in the shape of the 4th thoracic and the genital segments. The 4th segment in my specimen is shorter than that of YAMAGUTI's and does not form any neck-like elongation so as to be connected with the carapace. Genital segment is quadrate, having nearly parallel sides, and is not coalesced with the preceding segment, nor forms a neck anteriorly. In his specimen, lateral sides of the segment gradually converge towards the anterior neck which combines the segment with the preceding one. All of terminal claws on the 1st thoracic legs of my specimen have simple apices, whereas the middle two of them are bifurcate in his specimen. In having the quadrate genital segment and the elongate abdomen, the new species is also allied to *C. cossackii* BASSETT-SMITH[1,2]. They are, however, different in that the abdomen is composed of a single segment in one, whereas of two in the other.

References

1. P. W. BASSETT-SMITH: Ann. Mag. Nat. Hist., (7) **2**, 77—98, pls. 3—6 (1898).
2. P. E. HEEGAARD: Ark. f. Zool., **34A**, no. 18, 1—37 (1943).
3. ....: Vidensk. Medd. fra Dansk. Naturh. Foren., **111**, 235—245 (1949).
4. S. YAMAGUTI: Parasitic Copepods from Fishes of Japan, pt. **2**, 1—22, pls. 1—12 (1936).

*** As pointed out by HEEGAARD (1949), YAMAGUTI's *coryphaenae* does not deserve this name. It may represent a new species.

水産動物肉の腐敗に関する研究—X. 塩·乾魚肉の腐敗(その 1)

清水　亘·千原　到
(京都大学農学部水産学教室)(水産庁)

Studies on Putrefaction of Aquatic Products—X. On Putrefaction of Salted and Dried Fish

Wataru SIMIDU and Itaru TIHARA

In the present paper we report on our study on the cooperative action of salting and dehydration in fish muscle with reference to the preservation.

Through a result of our scant experiments, we have found that salting and dehydration seemed to have some interaction in prevention against putrefaction of fish muscle. And it seems to us that the increase of the preservative effect of salting in combination with dehydration is constant irrespective of the concentration of salt in the meat. This would be suggested that the preservative action of salting merely was physical properties atributable to prevent the attraction of water by bacteria.

塩乾魚の腐敗は貯蔵温度や湿度のような一般的条件のほかに，含塩量と乾燥度に支配されるのであるが，その相関々係について決定的な研究が行われていない。業者は経験によつて判断しているが，その判断は的中しないことが多い。私等はおうよその目安でも得たいと思つて基礎的研究を行つた。

実　　験

I. 含塩量と腐敗　新鮮なアジを採肉し(血合肉除去)，純食塩を種々の濃度に添加して磨砕し，硝子器に密栓して水道水(18°～19°)中に貯蔵し，一定時間毎にその一部を取出して揮発性塩基窒素を測定した。その結果は Fig. 1 の如くである。魚肉水分は 77.20%，食塩濃度は $NaCl/NaCl+H_2O\times100$ で表わした。

この結果は LABRIE and GIBBONS[1] の結果と同様の傾向を示している。しかし氏等の研究は魚肉圧搾汁について行われたものであるから，細い点では多少異るのは当然であろう。いずれにしても食塩濃度が飽和点以下では潜伏期間に差があるだけで，結局は腐敗する点で一致する。

私等の実験では揮発性塩基窒素が 30 mg% を越すと発生が急激になり，またその附近で腐敗臭が認められた。30 mg% までは食塩濃度が高くなるに従つて揮発性塩基窒素の発生が緩慢になるが，一時発生が停止する場合が起る。これは発生した塩基窒素が細菌に消費されるためか，或は始めに発生する塩基窒素は主としてトリメチルアミンであつて，空気中へ散逸するためと思われる。

腐敗を一応揮発性塩基窒素 30 mg% のところに規定して，腐敗開始までの日数と食塩濃度との関係を図示すると Fig. 2 の下方の曲線が得られた。曲線中の点線は推定線である。

1953 年 12 月 14 日受理

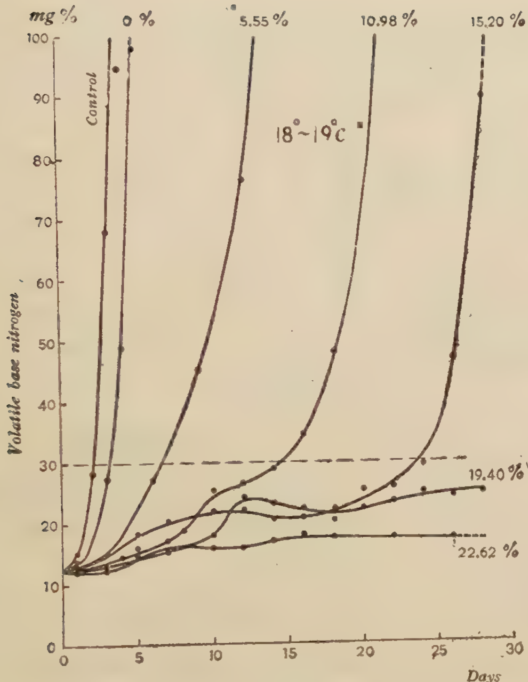


Fig. 1 The formation of the volatile base nitrogen in the fish muscles containing the common salt in various concentrations.

The momentary decrease in amount of the volatile base nitrogen below the 30 mg% line will be due to either the taking-up of the nitrogen by bacteria or the volatilization of the trimethylamine produced in the early stage of storage.

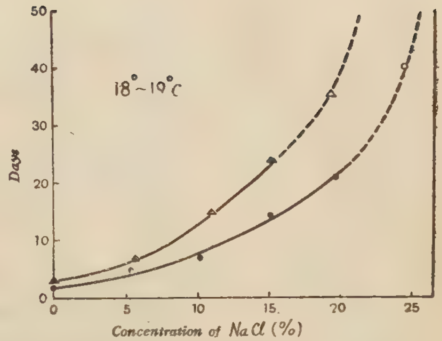


Fig. 2 The relation between the number of day before the putrefaction begins and the concentration of salt in both muscles in fresh state (under curve) and in dehydrated state (upper curve).

Where, the region of 30 mg% of the volatile base nitrogen in the nitrogen developing curves in Figs. 1 and 5 was taken for the beginning of putrefaction.

Ⅱ. 水分含量と腐敗　魚肉を脱水する方法として加熱乾燥を選んだ。加熱肉はスターターとして腐敗魚肉の微量を添加すれば，生肉と腐敗過程が（揮発性塩基窒素に関する限り）全く等しいから，水分含量と腐敗との関係を見る上に支障は起らないものと思われたからである。

新鮮なアジを採肉し，湯煎上で攪拌しながら脱水し，時々一定量を取出してスターターを加えて容器に密栓し，水道水（19°～20°）中に貯蔵し，一定時間毎に少量をとり揮発性塩基窒素を測定した。結果は Fig. 3 の如くである。

この場合にも腐敗は揮発性塩基窒素約 30 mg% のところで始まり，その前に窒素の増加が一時停止又は減少する傾向が見られた。川上[3] は水分 60 %になれば腐敗速度が約 1/10 に減ずると報告しているが，私等の場合にも，値は多少異るにしても，水分含量がこの程度になれば（約6分乾き）非常に腐りにくくなることが知られた。水分含量と腐敗開始までの日数との関係を示すと Fig. 4 の如くになる。食塩濃度と腐敗との関係と非常によく似ている。

Ⅲ. 水分及び塩分含量と腐敗　試料としてスズキを用いた。採肉し，実験Ⅱと同様に加熱乾燥した後，数組に分け，食塩を種々の割合に加えて 18°～19° の水道水中に貯蔵した。水分含量は 67.82 %で，食塩濃度は実験Ⅰと同様に計算した。結果は Fig. 5 の如くである。図中 control は生肉のまま（水分 76.29 %）のものである。

この場合の食塩濃度と腐敗開始日数との関係を示すと Fig. 2 の上方の曲線の如くになる。同じ食塩濃度でも，水分が少いだけ生肉の場合（下方の曲線）より腐敗が遅れる関係が見られる。そしてその遅れる割合は食塩濃度に関らず恒定であるように見える。

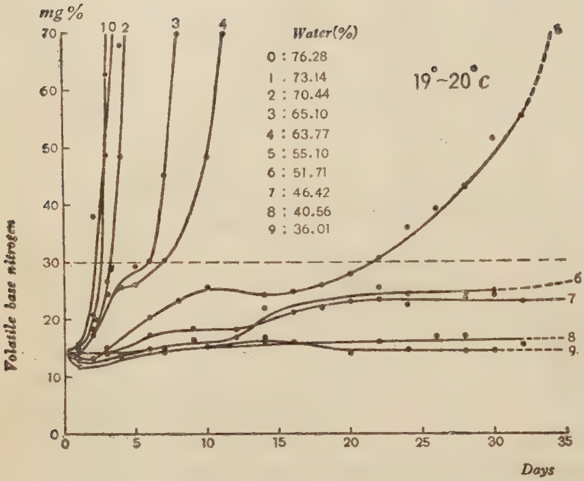


Fig. 3 The formation of the volatile base nitrogen in the fish muscles dehydrated to various extents.

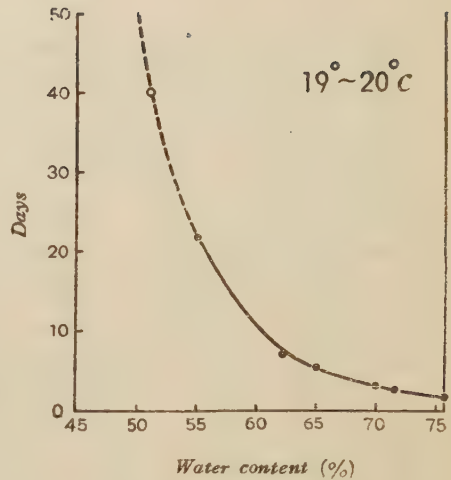


Fig. 4 The relation between the water content in fish muscle and the number of day before the putrefaction begins.

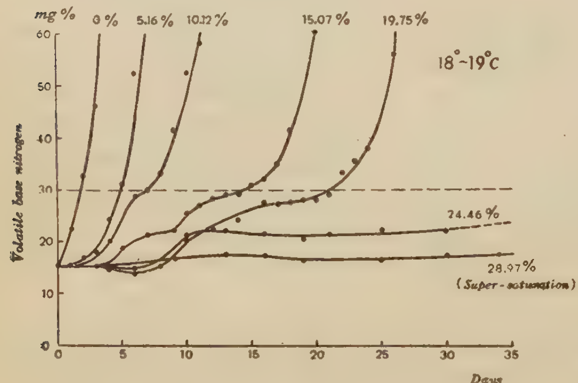


Fig. 5 The formation of the volatile base nitrogen in the dehydrated fish muscle (water content is 67.82%) containing the common salt in various concentrations.

考　　察

本報では脱水と食塩との共同効果によって魚肉の腐敗がどのように防止されるかを見ようとしたのであつたが，実験回数が少なかつたので総体的知見は得られなかつた。しかし乏しい実験例ではあるが，食塩の防腐効果は同じ食塩濃度でも腐敗までの日数が乾燥肉の場合遥かに遅延し，明かに乾燥との間に相乗的効果が見られた。そして乾燥に伴つて増大される食塩の効果は Fig. 2 から見られるように，食塩濃度に関係なく一定の割合であるように思われる。

これが決定的なものであるとすると，塩蔵と乾燥との相乗効果は極めて簡単な法則に従い，予想されたほど複雑でない。これは食塩の防腐効果が，その滲透圧によって細菌の水分摂取を妨げるという，単なる物理的効果に過ぎないことを暗示する。しかし実験例が少いので更に実験回数を重ねて検討したいと思う。

（本報は昭和 26 年度文部省科学研究費による業績の一部である。）

文　　献

1) Labrie, A. and N. E. Gibbons : J. Biol. Bd. Can., **3**, 439, (1937).
2) 川上太左英：日水会誌., **10**, 156, (1942).

水産物の腐敗に関する研究—XI. 防腐試薬の効果について

清水 亘・桐山隆文
（京都大学農学部水産学教室）（島根県水産課）

Studies on Putrefaction of Aquatic Products—XI. Effect of Antiseptics on Fish Museles

Wataru SIMIDU and Takahumi KIRIYAMA

It was found that the toluol, the chloroform, and the thymol each had acarcely any antiseptic effect on fish muscles, so far as they were applied by oneself, while it was proved to be markedly effective, when the thymol was mixed with the toluol or the chloroform.

私等は魚肉の自己消化について試験中，たまたま防腐試薬として用いたトルオール，チモール，クロロホルムが防腐効果の現われない場合に遭遇した。いろいろ試験した結果，これらの防腐試薬は単独では高濃度でも効果が小さいが，チモールと他の2種のうちの何れかと混合すれば効果が顕われることを見出した。

実　験

I. 低温度における防腐試薬の効果　新鮮なサバ肉を肉挽機の1分目を通し，トルオール又はチモールを種々の割合に加えて攪拌し，冷蔵庫（5°～7°C）に貯蔵し，時々その一部を取つて揮発性塩基窒素を測定した。結果は Fig. 1 及び 2 の如くである。

低温度では始めの 2, 3 日間防腐効果が見られたが，長くは続かず，1%濃度でも結局は腐敗した。

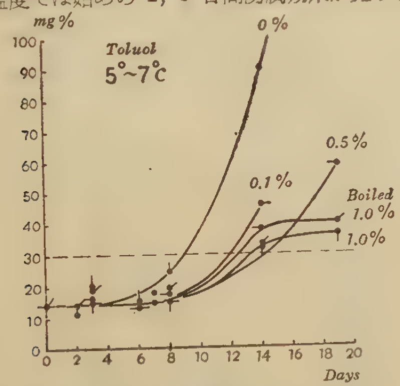


Fig. 1 The formation of volatile base nitrogen in the mackerel muscle antisepticized with the toluol, and incubated at 5°～7°C. Where, the boiled muscle was cooked for 10 minutes at 100°C.

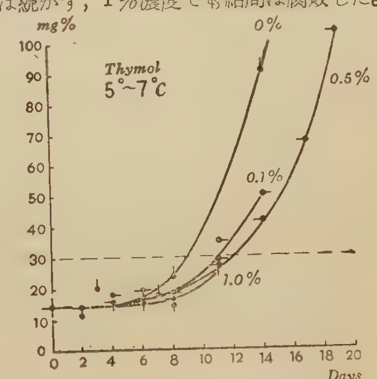


Fig. 2 Same as Fig. 1, where, the thymol was used as the antiseptic.

1953 年 12 月 14 日受理

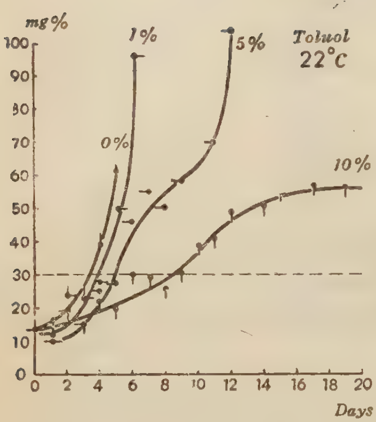


Fig. 3 Same as Fig. 1, Where, the muscle was incubated at 22°C, and the antiseptic (toluol) was used in higher concentrations.

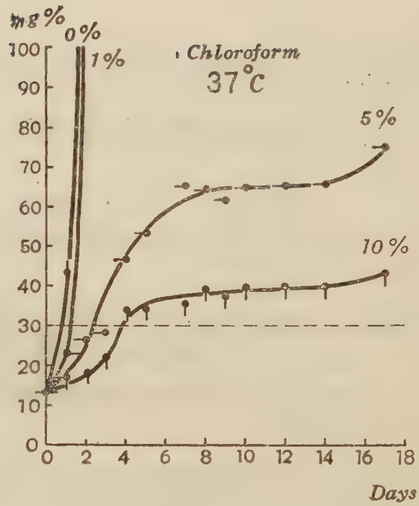


Fig. 4 Same as Fig. 3, where, the chloroform was used as the antiseptic, and the muscle was incubated at 37°C.

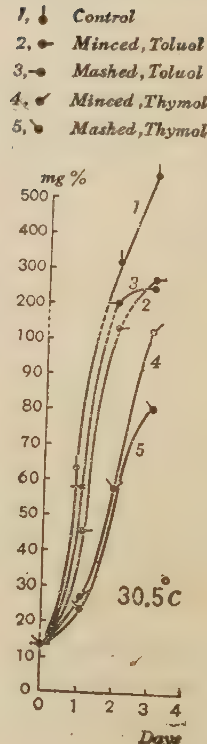


Fig. 6 The formation of the volatile base nitrogen in both minced and mashed muscle of yellow-tail antisepticized with toluol (2 %) or thymol (1 %) and incubated at 30.5°C.

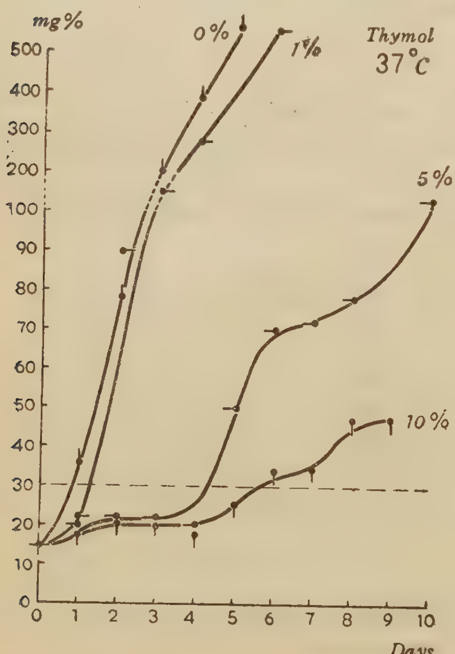


Fig. 5 Same as Fig. 4, where, the thymol was used in place of the chloroform.

No	Mark	Toluol	Chloroform	Thymol
1	∘	0	0	0
2	╿●	0	1	2
3	●—	2	1	0
4	—●	2	0	1
5	●	3	0	0
6	×	1	2	0
7	●╽	0	2	1
8	●/	0	3	0
9	\●	1	0	2
10	●\	1	1	1
11	/●	0	0	3

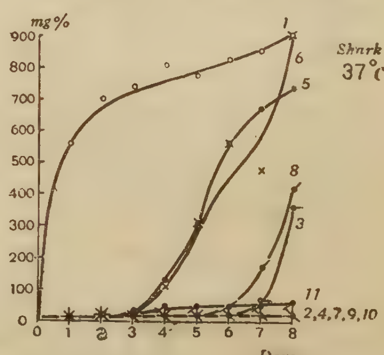


Fig. 7 The formation of the volatile base nitrogeen in the shark muscle with a single or mixed antiseptics amounted to 3 % in total, and incubated at 37°C.

Ⅱ. 高温度における防腐試薬の効果　サバ肉を同様に処理し，1～10％のトルオール，クロロホルム及びチモールをそれぞれ単独に加え，高温度（トルオールの場合は 22°C，その他は 37°C）に貯蔵した。

結果は Fig. 3，4，5 に示す如く，高温度においては濃度が非常に高くても，防腐効果は甚だ小さい。

Ⅲ. 魚肉擂潰の効果　以上の実験で防腐薬の効果が小さいのは試薬が魚肉に均一に混合しないためではないかと疑われたので，次のような実験を行つてみた。極めて新鮮な小ブリ肉を挽肉し（プレート1分目），それにトルオール 2％又はチモール 1％を添加したものと，更にそれを擂鉢で，肉塊が殆ど見られない程度まで擂潰したものとを 30.5°C に貯蔵した。

結果は Fig. 6 の如く，擂潰の効果は殆ど見られなかつた。結局機械的混合だけでは防腐の目的は達せられない。

Ⅳ. 防腐試薬混合による効果　ドチザメ肉を挽肉し，3種の防腐薬を合計 3％になるように加えてよく攪拌し，37°C に貯蔵した。結果は Fig. 7 の如くである。

この結果によれば，防腐薬単独では結局腐敗するが，チモールと他の2種の防腐薬のどれかと組合わされた場合には（No. 2，4，7，9，10），37°C で8日後にも揮発性塩基窒素の著しい増加は見られない。この場合僅かの増加が起るが，それは恐らく自己消化によるのであろう。その最高は 25～26 mg％ で，始めの含量 13.6 mg％ との差は僅少である。

この原因はチモールがトルオール又はクロロホルムに溶解して均一に分散されたためか，或は混合によつて共同作用のような効果が現われたのであろう。チモールは単独でも他の2種よりはやや効果が大きく，前の実験（Fig. 6）でもそれが認められるが，この場合でも No. 11（チモール単独）が幾分効果を顕わしている。それでも3日目に 35.8 mg％ となり，8日目には 58.5 mg％ に増加した。

要　　約

魚肉を防腐する目的でトルオール，クロロホルム，チモールをかなり高濃度に添加しても，単独では効果があまりない。しかしチモールに他の2種のうちどれかを混合して用うれば殆ど完全に近い効果が現われた。

（本報は昭和 25 年度文部省科学研究費による業績の一部である。）

水産動物色素に関する研究—II. 海星類外皮色素成分について*

西堀幸吉
（北海道大学水産学部）

Studies on Marine Animal Pigments—II. On the Pigment-Components from Skins of Asteroidea

Kokichi NISHIBORI

Pigment-components from skins of Asteroidea (*Asterina pectinifera*, *Aphelasterias japonica*, *Henricia nipponica*, *Solaster borealis*, *Dipsacaster pretiosus* and *Asterias amurensis*) have been examined. From back skins of *Asterina pectinifera*, astacene was isolated and found that the natural pigment-components consisted of astaxanthin-chromoproteid.

緒　言

1934 年，VON EULER[1] 等はヒトデの一種 *Asterias rubens* の背皮色素に関して興味ある報告を行つてゐる。即ち背皮の青色素は 1) 水溶性で塩化アンモンで塩析され 2) 親水性有機溶媒或は加熱により赤色に変り同時にビウレット反応陽性の白色沈澱を生成し 3) その赤色は新ポリエン色素 asterin acid（融点 185°，吸収極大 480mμ，ピリヂン）であることを報じた。2 年後に KARRER 及び RÜBEL[2] が同試料につき追試した結果 astacene が存在することを認め asterin acid は恐らく astacene であろうと云つている。

著者は北海道忍路湾附近で採集したヒトデ 6 種（*Asterina pectinifera*, *Aphelasterias japonica*, *Henricia nipponica*, *Solaster borealis*, *Dipsacaster pretiosus* 及び *Asterias amurensis*）の外皮色素成分を検索し特に採集容易なイトマキヒトデ *Asterina pectinifera* の外皮色素を追求し，背皮から astacene を単離し天然状態で藍青色の背皮色素成分が astaxanthin を色素部とした色素蛋白であることを認めた。

実　験　の　部

1) イトマキヒトデ *Asterina pectinifera*；背皮は橙色斑点が散在する藍青色，腹皮は橙色である。

A. 背皮及び腹皮色素成分の一般性質

生鮮個体を解剖し背皮と腹皮に分け夫々迅速に水洗後磨細物につき水浸出液の色調，塩析，有機溶媒による変化を観察した結果は第 1 表の如くである。次に背皮及び腹皮磨細物にアセトンを加え生成した赤橙色を石油エーテルに移行させ水洗，芒硝乾燥後 400～500 mμ の吸収曲線を測定した結果は第 1 図の如く両者ともに 450～3 mμ に単一吸収極大を示した。

背皮……$E^{1\%}_{1cm}$ 453mμ=67.8，腹皮……$E^{1\%}_{1cm}$ 450mμ=23.0　又背皮及び腹皮の水浸出液から硫安で 2 回塩析して得た夫々藍黒色及び褐橙色沈澱（沈澱を除去した母液は殆ど無色である）について同様にアセトン添加後生成した赤橙色々素は共に 450mμ（石油エーテル）に吸収極大を示した。以上の結果から背皮，腹皮

1953 年 8 月 31 日受理

* 本報告の一部は昭和 27 年 9 月日本水産会大会（函館）で発表。

色素成分は共に水溶性且硫安で塩析され石油エーテルに移らないが，熱，酸，親水性有機溶媒により蛋白部が変性沈澱し石油エーテル可溶の赤色素部（吸収極大 450 mμ）を遊離する色素蛋白の性質を有することが判つた。

Table. 1 Properties of pigment-components from skins of *Asterina pectinifera.*

	Colour etc.,			
	Back skin		Oral skin	
Reagents	Water extract	Salting-out ppt. with $(NH_4)_2SO_4$	Water extract	Salting-out ppt. with $(NH_4)_2SO_4$
Water	Dark blue, unextracted with P. E.,	Blue black, unextracted with P. E.,	Darkorange, unextracted with P. E.,	Orange brown, unextracted with P. E.,
Heated (above 60°c)	Change to reddish orange, extractable with P. E. and appear white ppt. (Biuret, Xanthoprotein reactions positive).		Orange, extractable with P. E. and appear white ppt. (Biuret, Xanthoprotein ractions positive).	
CH_3-COOH, CH_3-OH or $(CH_3)_2CO$	Same above		Same above	
Petroleumetheir	Unchange and unextractable.		Unchange and unextractable.	

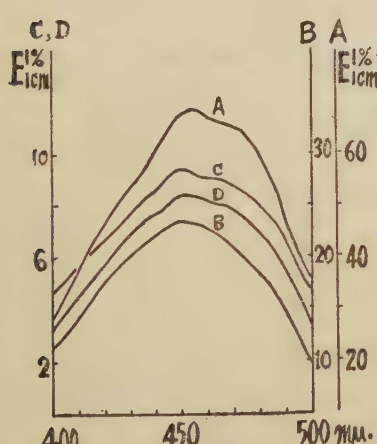


Fig. 1 Absorption curves of acetone extracts,
A…*Asterina pectinifera* Back skin.
B… 〃 Oral skin.
C…*Aphelasterias japonica* Back skin.
D…*Henricia nipponica* Back skin.
(in Petroleum ether.)

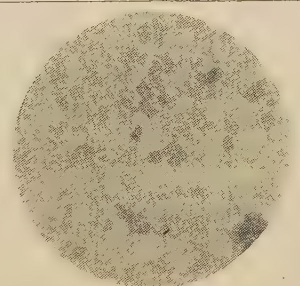


Fig 2. Astaxanthin from back skins of *Asterina pectinifera.*

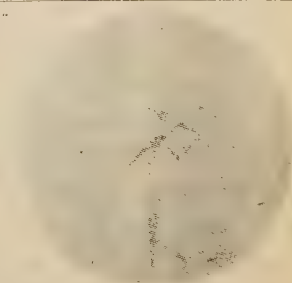


Fig 3. Astacene from back skins of *Asterina pectinifera.*

B. 色素部の検索

a) 背皮色素部

昭和 28 年 7 月忍路湾で採集した生鮮イトマキヒトデ背皮磨細物 1kg. を室温でアセトン浸出し（無色の浸出残滓乾燥重量 480 g.）濃赤色の浸出液を合し水を加えて石油エーテル抽出し水洗後 90% メタノールと異層溶解すれば赤色素はすべて下層に移行し上層は淡黄色を呈する。下層を分取し少量の石油エーテルで覆い静かに水を加えて稀釈し静置すれば両層の界面に金属光沢ある紫赤色板状結晶が析出する。吸濾後石油エーテル，メタノールで洗滌し水性ピリヂンから再結すれば融点 211～3° を示す。（第2図）。このものは濃硫酸，Carr-Price 反応陽性でベンゼン—石油エーテル混液から $CaCO_3$ クロマトグラフ吸着を行いアセトン—石油エーテルで展開すれば単一吸着帯を与へ，石油エーテルと 90% メタノールとの異層溶解により下層性を示す。この結晶を少量のピリヂンを含むエタノールに溶解し 2N-エタノール性 NaOH を加え充分攪拌したのち一夜暗所に放置し石油エーテル少量を加えてから静かに水で稀釈し二層を分離させると界面に赤色浮游物が現れ 50% 酢酸で微酸性にすれば黒紫色結晶となる。

吸濾後温水，石油エーテル及びメタノールで洗滌し水性ピリヂンから再結を5回繰返して融点 227～8° の金属光沢ある黒紫色針状結晶を得た。(第3図)。収量約 2.5 mg.。このものは濃硫酸に青色に溶解しクロロフォルム溶液は Carr-Price 試薬により青紫色を呈し，石油エーテルと 90% メタノールとの異層溶解では下層性を示す。その際，下層を水で稀釈すれば再び上層に移行するがアルカリを添加した場合は下層にとゞまる。吸収曲線は 400～600mμ 間で 500mμ（ピリヂン）に単一吸収極大を示し，ホッカイエビ甲殻 astacene（融点 227～8°，吸収極大 500mμ，ピリヂン）と混融して融点降下せず。故にこのものは astacene である。従って前記の融点 211～3° の板状結晶は astaxanthin である。（astacein…astacene dipalmitate…は上層性且融点 121° であるから此の際考慮に入れる必要がない。）以上の結果はイトマキヒトデ背皮色素成分が astaxanthin を色素部とする色素蛋白[3] であることを示す。

b） 腹皮色素部

生鮮腹皮磨細物 250g. を用い，前と同様色素部単離を試みた。アセトン浸出赤色素は石油エーテルから 450mμ に単一吸収極大を示し（第1図）90 % メタノールと異層溶解すれば下層に移行する。アルカリ添加後融点 202～5° の黒紫色金属光沢ある針状結晶を分離した。カロチノイドの呈色反応陽性。490～7 mμ（ピリヂン）にわたり単一吸収極大を有する。

2） エゾヒトデ *Aphelasterias japonica.*

赤褐色の外皮を有する。外皮色素成分は水に溶けブドウ酒赤色を呈する。イトマキヒトデ同様に色素蛋白の諸性質を示した。35 個体（450g.）をアセトン浸出して生成した赤色素は石油エーテルから 450 mμ に単一吸収極大（$E^{1\%}_{1cm}$450mμ=9.2）を示し（第1図）且下層性である。前法の如くにして融点 217.5～22° の黒紫色金属光沢ある針状結晶を得た。カロチノイドの呈色反応陽性。吸収極大 496mμ（ピリヂン）。

3） チシホヒトデ *Henricia nipponica.*

血紅色（稀に褐色）の外皮を有する。水に赤褐色を呈して溶け色素蛋白の諸性質を示す。100 個体（73g.）をアセトン浸出した赤橙色々素は石油エーテルから 450 mμ に吸収極大（$E^{1\%}_{1cm}$450mμ=8.4）を示し（第1図）且下層性である。アルカリ添加後赤褐色浮游物の出現をみたが遊離色素を分離し得なかつた。

4） アカニチリンヒトデ *Solaster borealis.*

5） ハダカモミヂガヒ *Dipsacaster pretiosus.*

6） ヒトデ *Asterias amurensis.*

夫々橙色，レンガ褐色，紫青色の外皮を有する。ヒトデの紫青色外皮色素成分に色素蛋白の性質が認められた。三者何れも試料過少のため色素部の吸収曲線だけを測定した。即ち外皮をアセトン浸出し赤色素を石油エーテルに転溶し水洗後 90% メタノールと異層溶解し下層性赤色素をエーテル抽出し，石油エーテルから 400～500mμ 間の吸収曲線を測定した結果は第4図の如く何れも 460～5mμ に吸収極大を示した。

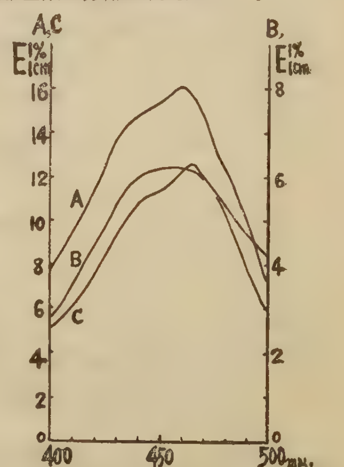


Fig. 4 Absorption curves of hypophasic pigments from acetone extracts,
A…*Solaster borealis* Back skin.
B…*Dipsacaster pretiosus* Back skin.
C…*Asterias amurensis* Back skin.

考　　察

色素蛋白の諸性質が認められた4試料の色素部の性質を要約すれば第2表の如くアセトン浸出赤色素が同一吸収極大を示すこと，得られた結晶色素が何れもカロチノイドで類似した性質を有することが判る。イトマキヒトデ腹皮，エゾヒトデ外皮色素成分も astaxanthin-chromoproteid からなる可能性が考へられる。アカニチリンヒトデ，ハダカモミヂガヒ，ヒトデの外皮に存在する下層性色素（460～5mμ）も

詳細は不明であるが前記の海星類外皮色素成分と関聯性があるものと考えられる。

Table 2. Properties of free pigment-components from some *Asteroidea*.

Samples	Absorp. max. of acetone extract. in P.E.	m.p. of cryst. carotenoid pigment.
Asterina pectinifera Back skin	453 mμ	227～8°
〃 Oral skin	450	202～5°
Aphelasterias japonica Back skin	450	217.5～22°
Henricia nipponica Back skin	450	—

総　　括

北海道忍路湾附近の海星６種の外皮色素成分を検索し，イトマキヒトデ背皮から astacene を単離し，astaxanthin-chromoproteid が背皮天然色素成分であることを認めた。

本研究は農学部中村幸彦教授，水産学部斎藤恒行教授御指導のもとに行われた。両先生の御教導に対し茲に深甚の謝意を表す。御助言を頂いた石原助教授，個体種の同定をお願いした新山助教授ならびに実験に協力された吉沢豊博氏に感謝の意を表す。

文　　献

1) H. v. EULER, H. HELLSTRÖM. Z. physiol. Chem., 223. 89～97 (1934).

2) KARRER, F. RÜBEL. Dissertation, Zürich (1936).
P. KARRER, E. JUCKER. "Carotenoids" Elsevier Publishing Company Inc., New York (1950). p.p. 339.

3) P. KARRER, E. JUCKER. "Carotenoids" (1950). p.p. 240.

魚油の油焼に関する研究—VIII.

野中順三九・安藤一夫・小松　勝
（東京水産大学）

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-Oil—VIII.

Junsaku NONAKA, Kazuo ANDO and Masaru KOMATSU

In the present work, the authors have compared the characteristics of oxidized acids isolated from various fish oils having previously been subjected to autoxidation on the one hand, and measured the color intensities exibited by the alcohol-ether (I : 2) solution, which had deen prepared by dissolving the oils added with different amounts of ammonia to its definite quantity on the other.

The results of these experiments suggest that oxidized acid in general does not contain nitrogen as its molecular constituent. It seems likely that the function of the ammonia partaking in the discoloration of autoxidized fish oil is not to produce ammonium compounds with the oil ; but the base behaves mearly as a catalyst.

A number of substances apparently different from ammonia, whether inorganic or organic, were also found to play a catalytic action in the discoloration of autoxidized fish oil.

著者の一人[1]は先の報告に於て、赤褐色に変色した油脂から FAHRION の所謂酸化酸[2]を分離すると，残余の石油エーテルに可溶性な脂肪酸区分は淡黄色に脱色される事から，変色の主体をなすものは酸化酸であろうと考えた。また自动酸化を起した油脂は現に変色を起して居なくても，アルコール性カリで鹸化すると鹸化液は褐色化し，鹸化液からは常に酸化酸を分離し得るから，自动酸化により油脂中には無色か或は淡黄色の酸化酸の前駆体が生じ，此の前駆体はそれ自身でも天然に徐々に着色せる酸化酸に移行するが，また種々の塩基性物質に触媒されて急速に酸化酸に変化するのであろうと想像した。

魚油の変色が酸化酸の色に基くものであらうとの考へは辻本氏[2]も述べて居るが，MUNZERT[4] もまた各種乾性油から作つた白色ペイントの黄色化は，油脂中に生じた酸化酸によるものであつて，日光の照射の下では酸化酸は無色の物質か或は瓦斯体に分解するため一旦生じた黄色が脱色されると説明して居る。酸化酸は茶褐色乃至暗褐色を呈し，エーテル，ベンゼン，四塩化炭素，クロロホルム，石油エーテル等には極めて難溶性で酸の水溶液にも溶解しない。然しアルコール，アセトン，氷醋酸等には可溶性で，アルカリの水溶液には濃く着色して溶解する。アルコール又はアセトン溶液を時計皿に採り溶剤を去つてから加熱すると光沢ある滑かな乾燥皮膜を与へるが，このものは加熱前のものに比し著しく溶解度が減少して居る。

自动酸化せるのみで変色は起して居ない様な油脂に，アムモニア其他の塩基性物質を作用せしめると，油脂は直ちに変色するが，その変色の程度は使用した塩基の種類によつて多少異なり，一般に塩基性の強い物質ほど強く変色を起すが[5)6)]，同様の事実は白色ペイントの黄色化の程度と顔料の塩基性の強さの間の関係に於ても見る事が出来る[4)7)8)9)]。

此の様に，作用せしめた塩基の種類によつて色調の異なる事，及びアムモニア，アミン等を作用せしめた

1953 年 12 月 14 日受理

油脂は勿論[6)10)11)12)13)]，それから分離した酸化酸の中にも窒素が検出される[5)]等の事実から，塩基の種類の異るに応じてそれぞれ異なる酸化酸を生じ，アムモニア，アミン等を使用した場合は，その窒素が酸化酸の構造に関与して居るであらうとの見解も発表されて居る[5)]。

著者等は，種々の魚油の自仂酸化生成物を直接に，或はアムモニア瓦斯を吹込んで褐色に変色せしめてから後之等を鹼化し，常法によつて酸化酸を分離しその性質を調べ，又一方自仂酸化せしめた淡黄色の魚油の一定量に種々の量のアムモニヤアを作用せしめてその変色度を一定時間毎に観察した結果，アムモニアに依り変色を起させた油脂から分離した酸化酸中に存在する窒素は，酸化酸の構造には関係しない不純物であると考へるのが妥当なる事を認めた。又酸化酸前駆体から酸化酸への変化は塩基性物質ばかりでなく，他の多くの物質によつて行はれる事を認めたので茲に報告する。

実 験 の 部 其の1

サバ油，カツヲ油の各自仂酸化物を直接鹼化して分離した酸化酸（S-1，K-1）と，之等の油脂にアムモニア瓦斯を吹込んで暗褐色に変色を起させた油脂を充分水洗してから鹼化して酸化酸を分離し，尚精製するためアセトンに溶解し大量の石油エーテル或は蒸溜水中に注加して沈澱せしめる操作を繰返えし，洗滌液がネスラー陰性になつた酸化酸（S-2，K-2）の各々につき分子量（ラスト法，溶剤樟脳）と全窒素（ケールダール法）に重点を置いて他の諸性質を比較すると同時に，参考のため市販のクヂラ油二種，ホッケの混合脂肪酸（何れも赤褐色に変色して居た）及び実験室で作つたアマニ油の軟かい乾燥皮膜等から直接分離した酸化酸について同様の測定を行つた。結果は第1表に示す如くである。尚分子量の測定に際しては熱分解をさけるため m-dinitrobenzene，phenanthrene，bornyl chloride 等の樟脳より融点の低い物質を試みたが何れも酸化酸を完全には溶解せしめず，樟脳のみが完全に溶解せしめ，且つ溶解に際し気泡の発生其他外観的に明かに分解を思わせる様な変化の起らない事を見た。

Table 1. Characteristics of oxidized acid isolated from various oils

Oxidized acids		Acid value	Sapon. value	Iodine value	Total-N %	Molecular wt. Rast's method.
Scomber oil	S-1	171.4	296.3	110.6	0,08	—
	S-2	199.7	253.4	107.0	0.69	507.6
Bonito oil	K-1	132.0	212.4	139.7	trace	548.9
	K-2	165.6	261.2	151.4	0.41	554.4
Whale oil	W-1	195.3	200.5	61.93	2.96	1143
	W-2	151.8	224.3	73.15	1.55	1004
Linseed oil	L-1	—	—	—	0.21	679.4
Mixed fat acid of Hokke oil	H-1	158.7	250.7	85.85	0.12	665

S-1, K-1 : Isolated directly from the correspondent autoxidized oils.

S-2, K-2 : Autoxidized oils by applying ammonia and washed with water until Nessler reaction became negative. The final oxidized acid were isolated from the discolored products.

W-1, W-2 : Isolated from market whale oil, discolored red, and used without refining.

* : Pleurogrammus azonus J. and M.

実 験 の 部 其の2

自仂酸化せしめたイワシ油（酸化酸含有量 5.39%）及びサンマ油（酸化酸含有量 9.55%）の一定量を採

り，之にアルコール・エーテル（1：2）混液に乾燥せるアムモニア瓦斯を吸収せしめたものを種々の量加へ更に之を同じ混合比のアルコール・エテルで稀釈して全量を 15 cc. となし，その色調（optical density）を一定時間毎にルメトロン光電比色計で測定した。結果は第1図及び第2図の如くである。

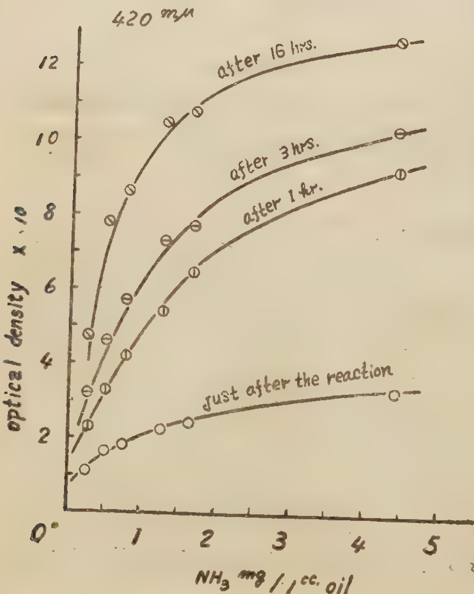


Fig. 1. Intensities of discoloration of autoxidized SAMMA oil induced by various quantities of ammonia.

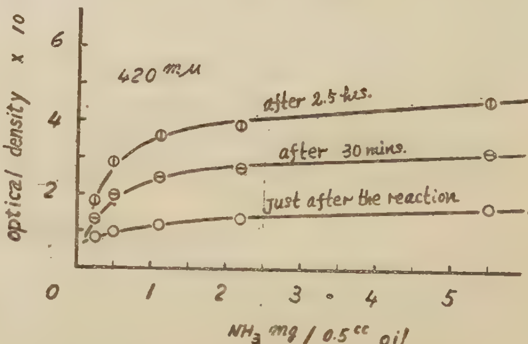


Fig. 2. Intensities of discoloration of autoxidized SARDINE oil induced by various quantities of ammonia.

実 験 の 部 其 の 3

自仂酸化せしめた油脂は，単に直火で加熱するだけでも変色を起すが，著者等は自仂酸化せしめた油脂からカルボニール化合物を除去する目的で，酸性亜硫酸ソーダの濃厚水溶液や，Girard の P 試楽[14]等で処理して溶剤を除去すると油脂が急速に変色を起す事を認めた。実際油脂の変色は，塩基性物質のみには限らず種々の物質の作用によつても起るらしく，粘液性物質[15]，痕跡の NO_2[16]，ピリヂン，モノー，デー，トリクロール醋酸[17]，第一鉄塩[13]，血液，ヘモグロビン[19]，銅[20]，鉄[21] 等の微量が油脂に変色を起さす事が報告されて居る。

そこで著者等は表に示す様な各種化合物の少量，又はその濃厚水溶液を 80°C で 10 時間空気酸化した淡黄色の油鮫肝油 5cc. と混合し，沸騰せる湯浴中で 10 分間加温し変色度を肉眼で観察した。尚供試油単独では此の程度の加熱では全く変色を起さない。結果は第2表及び第3表に示す如くである。

Table 2. Efficiencies of various organic compounds discoloring autoxidized fish oil

1 No discoloration occurred : −

betaine, p-acetotoluidide

2 Intensity of discoloration +

glycine, leucine,, tyrosine, taurine, l-histidine-HCl, histamine, indol, sulfanilic acid, thiourea, diphenylamine, m-nitro-p-acetotoluidide.

3 Intensity of discoloration : ++

arginine-HCl, asparagine, glutamic acid Na, pyridine, quinoline, ethylurethane, glucosamine-HCl, hydroxylamine, dimethylamine, phenylthiourea, N-N′-diorthotolylthiourea, N-phenyl-N′-o-tolylthiourea.

4 Intensity of discoloration : +++

trimethylamine, hypric acid, urea, naphthylamine, N-N′-diphenylthiourea, N′-N′-di-p-tolylthiourea.

5 Intensity of discoloration : ++++

benzidine, anilin sulfate.

Table 3. Intensities of discoloration of autoxidized fish-oil induced by various inorganic compounds

	K	Na	Ba	Ca	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Hg	Ag
Metalic								+++	++			++				+	+++
Sulfide		+															
Bromide	+																
—ous Chloride								+++	+++						+	++	
Chloride	+	+	−	++	++		−							+			+
—ic Chloride						++		+++	++++	−		+++	+		+	++++	
Oxide					++	++		−	±				++++				++++
Sulphite		++															
—ous Sulphate									−				+				
Sulphate	−	−	+	+	−	−	−	−			−			−			+
—ic Sulphate									++++						−		
Nitrite		++++															
—ous Nitrate																++	
Nitrate	+	++	++	+++	+++	+++		++++	++++	+++	+++			++++			++++
—ic Nitrate																++++	
Carbonate	++++	++++	+	−									+++				
Phosphate						+											
Hydroxide	++++	++++	++++	++++	−	+		+	+					−			
Acetate													−				
Citrate									−								

NO_2 gas ++++ ; $NaHSO_3$ +++ ; $K_3Fe(CN)_6$ − ; $K_4Fe(CN)_6$ − ; K_2 or $Na_2Cr_2O_7$ − ; $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ − ; Nickel-ammonium-Sulphate −.

結　果　の　考　察

第１表に示す如く，多くの酸化酸には窒素が存在するが，若し此の窒素原子が酸化酸の構造に参与して居ると考へるならば，窒素の最低含有量即ち１分子中１原子存在する時の割合は，分子量 500, 1,000, 1,500 に就き夫々 2.88%, 1.4%, 0.94% となる筈である。表中市販のクヂラ油から特に精製する事なく分離した W—1 及び W—2 は偶々前者がほゞ１分子中２原子，後者が１分子中１原子の割合になつて居るが他の酸化酸中の窒素の割合は分子量から算出した最低窒素含有量を遙かに下廻り，K—1 の如きは痕跡が存在するに過ぎない。

酸化酸はそれ自身単一の物質であか或は同族体的物質の集合したものであるか明かでないが，恐らく後者

であらうと考へられる。若し然りとすれば表中の分子量は真の意味の分子量ではなくて，平均分子量を意味するに過ぎない。従つて玆に定量された窒素は，酸化酸中の或一部分のものとは化合して存在すると考へられない事もないが，それにしても残余の大部分の酸化酸は無窒素化合物と推定されるし，また窒素を含む酸化酸と之を含まない酸化酸とが同族体として存在すると云ふ事よ，他の有機化合物に於ける一般的常識から考へても無理がある様に思へる。更にアムモニヤ処理を行ふと行はざるとに不拘，常に酸化酸を分離し得る事及び，例へ油脂の起原を異にするとは謂へほゞ同一分子量の酸化酸に就て，かなり大きな窒素含有量のひらきのある事実等を考へ併せると，酸化酸中に存在する窒素は酸化酸以外の物質に起因するものであつて，直接酸化酸の構造には参与して居ないと見るのが妥当であらう。

一般にアムモニヤ瓦斯を吹込んで油脂を変色せしめる時には，油脂中には温水に対する溶解度のかなり少いアモニゥム塩が形成されその除去は容易でない。例へばK-2の如きは毎日温水で洗滌する操作を1ヶ月以上繰返へしたにも不拘洗液は依然としてネスラー陽性であつたので遂に洗滌を打切り鹸化して酸化酸を取出し此の酸化酸を可及的少量のアルコールに溶解し攪拌しつゝある大量の蒸溜水中に注加沈澱せしめる操作を反復し，ようやくネスラー陰性になつたほどである。小田氏[22]等は脂肪酸に液体アムモニアを作用せしめると酸アミドの他に脂肪酸石鹸を生ずるがアムモニアは脂肪酸の二重結合部には附加しない事を見て居る。液体アムモニアの様な反応性の大きい状態に於てすら二重結合への附加が行はれないとすれば，瓦斯状アムモニアを油脂中に吹込んだ位の事ではアムモニヤの二重結合への附加は一層困難であらうし，酸アミドやアムモニウム石鹸は酸化酸を分離する時の鹸化処理で破壊されアムモニア瓦斯として除去される筈である。それにも不拘上に述べた様に粗製の酸化酸中にネスラー反応を与へる物質が存在するのは，恐らく酸化酸が樹脂様の物質であつて種々の物質を吸着包含し易く精製が困難な事によるのではあるまいか。

次に油脂の変色が起る際のアムモニアの役割を別の立場から考へて見よう。第1図，第2図は何れも反応液中のアムモニアの量が多くなるにつれて油脂が強く変色を起し，且つ時間の経するにつれて全般的に色調の強くなる事を示して居る。此の事実は着色物がアムモニアとの化合物であつて，その反応の完結に長時間を要するかの如くにも見えるが，若しアムモニアとの化合物それ自身が着色せる酸化酸であると仮定するならば BEER の法則 $\log I_0/I=\alpha'\cdot cx$ が成立すべきであつて，呈色物質の量をアムモニアの量で表はし，之に相当する optical density を方眼紙上に目盛れば直線関係が得られる筈である。然るに事実は之に反して直線関係は得られない。此の事は反応系中のアムモニア化合物の濃度は油脂の変色度に比例しはしない事を示すものであつて，油脂の変色が，油脂中の自働酸化生成物中の或物質とアムモニアとが化合する事によつて行はれると云ふ様な単純なものではない事を示唆して居る。

更に又，第2表及び第3表に示す様に単に塩基性物質のみに限らず多くの物質によつて変色の起る事を考へ併せれば，自働酸化せる油脂中に生成した酸化酸の前駆体は単に塩基性物質のみに限らず，熱其他種々の物質の触媒作用を受けて有色の酸化酸に移行すると考へるのが妥当であらう。そして油脂の変色が使用した塩基性物質の塩基性の強さによつて異るのはそこに生成した酸化酸塩の性質の差異によるものと解せられる。

要するに，酸化酸は仔細に見れば性状の異なる種々の状態のものが存在するが，大局的に見れば同族体的集合物と云ふ点で本質的な差異はないと考へられる。

LEWKOWITSCH[23] は種々の酸化酸を分析し，鹸化価は中和価に比し常に大きく，相当量の沃素価とアセチール価の存在する事を認めて居るが，著者等の結果も之と一致して居る。従つて酸化酸区分に包含される物質の中には，エストリッド及びいくつかのラクトン環を有する物質が存在すると考へられる。

酸化酸の前駆体が酸化酸に移行する時何如なる機構によつて発色するかの説明は非常に困難である。電子論的立場から固体の着色現象を説明する「構造欠陥」の様な思想[24]もその解決の一助にはなるであらうが，具体的にはまつたく不明である。

終りに有益なる御助言と本稿の御校閲とを賜つた東京大学教授農学博士森高次郎先生に深謝の意を表す。

尚本研究を行ふに当り研究費の一部は農林省水産技術試験研究費によつて支払はれた。

引 用 文 献

1) 野中：日水産., **16**, 299 (1950).

2) Fahrion : Z. angew., **4**, 540 (1891) ; Grün, A. : "Analyse der Fette und Wachse." Bd. **1**, (1925), S. 248

3) 辻本："海産動物油"（丸善）大正7年. P. 133

4) Munzert, H. : Farben-ztg., **33**, 2849 (1929).

5) 敦賀，新田：内海区水研報告, No. 2, 34 (1952).

6) 小幡，里，松野：日水産., **15**, 412 (1949).

7) Nauroy, A. : Paintures pigments vernis **6**, 997 (1926).

8) Rassudova, N. S. and Yu. N. Tolgskii : Chem. Abst., **36**, 1505 (1942).

9) Elm, A. C. : Ind, Eng. Chem., **23**, 881 (1931).

10) 野中，西墻：日水産., **15**, 267 (1949).

11) 野中，後藤：日水産., **15**, 270 (1949).

12) Davis, W. L. and E. Gill : J. Soc. Chem. Ind., **55**, 141 T (1936).

13) 里舘：水産科学研究所報告 No. 3. (1950).

14) 化学実験学，第 II 部7巻，合成篇 II（河出書房）昭和 17, P. 413

15) Piere, C. : Chem. Abst., **44**, 10346 (1950).

16) Hyman, J. and T. Greenfield : Ind. Eng. Chem., **28**, 238 (1936).

17) Bolam. T. R. and W, S. Sim : J. Soc. Chem. Ind., **60**, 50 (1941).

18) 富山，他：油脂化学協会誌 **1**, 17 (1952).

19) Vickery : J. Council Sci. Ind. Res. (Aust.) **4**, 1 (1931).

20) Zafcev : Seifensieder-Ztg., **67**, 132 (1940).

21) Zafcev : Seifensieder-Ztg., **67**, 142, 152 (1940).

22) 小田，和田：工化., **37**, 644 (1934).

23) Lewkowitsch : "Chemical Technology and Analysis of oil Fats and Waxes." Vol **II**. (1915). P. 175

24) 牧島：„光化学" 近代化学全書 IV（共立社）昭 27 (1952).

魚油の油焼に関する研究—IX.

野中 順三九・小松 勝
（東京水産大学）

Studies on a Kind of Discoloration of Fish-Oil—IX.

Junsaku NONAKA and Masaru KOMATSU

Inquiring into the problem what substance in autoxidized oil does correspond to the precursor of oxidized acid, the authors have arrived at the following conclusions :

1) The substance capable of forming the skeletal portion in the net-work of Linoxyn gel is the precursor under question.

2) So-called linoxic acid isolated from Linoxyn may be identical with Fahrion's oxidized acid.

著者等はアルカリ又は其他の物質の作用によつて着色せる酸化酸に変化し得る物質（以下 Leuco-酸化酸* と呼ぶ）は，自働酸化せる油脂中の何如なる成分であるかに就て研究した結果，自働酸化せる油脂のゲル化に密接な関係を有する物質，具体的に云えばリノキシンの網目構造に関与する物質こそ，Leuco-酸化酸であろうとの結論を得たので玆に報告する。

実験の部

I〕 魚油の表面に形成された皮膜と液体油との酸化酸含有量の比較

天然に徐々に酸化し，赤色を呈するホッケ油をアリカリ精製すると，少しく酸敗臭の感じられる淡黄色の油が得られた。之を褐色壜に入れて約1年間戸棚の中に入れて置いたところ，油脂の表面に皮膜が形成されて居た。皮膜の色は液体油と同じく淡黄色であるが，所々橙色乃至橙赤色の部分があり，壜壁にそつて上部の空気中に露出して居る部分は少しく色が濃く強靱であるが，液体油の表面に接触して居る部分の色は前者より淡く，粘稠性で軟かく，濾紙の間にはさんで強く圧搾すると液体油が圧出され，濡紙をしぼつた様な状態のものが得られた。尚圧搾後は圧搾前に比し色が濃くなり橙色になつた。皮膜の下の液体油は極めて流動性で粘度の上昇は全然認められなかつた。

此の濾紙間で圧搾して得られた皮膜を F とし，液体油を L とし，その各々について鹸化価と酸化酸含有量を測定した結果を表示すると第1表の如くである。即ち皮膜部分は液体油部分に比し著しく多量の酸化酸を含有して居る事が判るが，多いとは云え皮膜自身について見ればその 23% を占めるに過ぎない。

II〕 自働酸化により粘度の上昇した魚油の，溶剤による分別と各区分の性状の比較

新鮮なサンマ油に 55°C で 15 時間空気を吹込んで得られた淡黄色の比較的粘稠性の供試油 23 g（酸化酸含有率 9.55%）を 55 cc の石油エーテル（30～60° C）に溶解し，之に 97% アルコールを添加して溶解度差によつて油脂を3区に分別し，各区分の油脂の性状を比較した。分別せる各区分の油脂の性状は第2表及び第3表に示す如くである。

1953 年 12 月 14 日受理

* これ迄の著者の報告では，此の物を“前駆体”と呼んだ。著者は単に変色に就ての前駆体と云う意味に使用したが，実際には化学反応の Stage から見た低位の物質の様に考えられやすい。そこで此の様な誤解の起らない為めに以後の報告では，従来“前駆体”と呼んで居たものを“Leuco-酸化酸”と呼ぶ事にする。

Table 1. Oxidized acid content in the bluk of autoxidized Hokke* oil and in the film formed on its surface.

		Saponification value	Oxidized acid (%)**
F	surface film	225.6 ***	23.44
L	liquid phase	139.4	1.27

* : Pleurogrammus azonus J. and M.
** : After Fahrion method.
*** : This value seems to be somewhat lower than the true one, on account of incomplete saponification, for, on evaporating-off the alcohol from the saponified mixture, some droplets of oil appeared floating, which disappeared on adding a few pieces of KOH.

Table 2. Fractionation of viscous autoxidized Sanma* oil, in which 23 gram oil dissolved in 55 cc. of petroleum ether and added by various amounts of 95% alcohol.

	Lower layer separated	Yield (g)	Appearance
Fraction I	on first addition of 64 cc. alcohol	8.5	orange, gel
〃 II	on further addition of 20 cc. alcohol	4.9	faint orange, very viscous
〃 III	residual liquid	7.8	orange yellow, liquid

* : Cololabis saira Brevoort.

Table 3. Characteristics of the fractionated oils*.

	Acid value	Sapon. value	Iodine value	Peroxide oxygen**	Oxidized acid %	Mol. weight (Rast)
Fraction I	10.76	211.3	88.92	23.18	14.31	1351
〃 II	7.42	212.4	96.94	23.31	10.56	1093
〃 III	8.47	210.2	100.7	28.82	7.71	978.6

* : Oxidized acid content of the original oil is 9.55%.
** : 0.01 N·$Na_2S_2O_3$ in cc., per 1 g. oil.

表に見られる様に，油脂の粘度と酸化酸量との間には密接な関係が存在し，完全にゲル化せる油脂の酸化酸含有率は液体油のそれのほぼ倍に相当して居る。

III〕 亜麻仁油乾燥皮膜のエーテル可溶性区分と不溶性区分の酸化酸含有量の比較

前記2つの実験結果から，酸化酸は油脂のゲル化せる部分，換言すれば乾燥皮膜から多量に得られる事が判ったので，今回は典型的乾燥皮膜を与える亜麻仁油を用ひて実験した。即ち局法アマニ油に 120°C で 10 時間空気を吹込んで予め自働酸化せしめたものを，シャーレーの底に薄く流し，散乱光の下で皮膜を形成せしめ，その上に再び液体油を流して乾燥せしめる操作を繰返えし，厚さ約 2 mm のアマニ油乾燥皮膜を得た。供試皮膜は淡黄色で弾力があり，生ゴムの薄板の様な感じであった。此の供試皮膜の一部を切取って直接酸化酸含有量を測定し，残りはソックスレーの製置を用ひてエーテルで 16 時間抽出し，抽出油と残留皮膜の両者に就て再び酸化酸を定量した。結果は第4表に示す如くである。

Table 4. Oxidized acid content in linoxin fractions.

	Yield %	Oxidized acid %
Original linoxin		34.17
Ether-soluble portion	77	28.41
Ether-insol. portion	23	54.27

即ち供試皮膜中にはエーテル可溶性の液

体油が 77% も存在するが，この液体油の酸化酸含有率はエーテル不溶性皮膜のほぼ半に過ぎず，エーテル不溶性の皮膜からは極めて多量の酸化酸の得られる事が判る。

結果の考察

実験 I 及び II から，酸化酸は自働酸化せる油脂のゲル化せる部分に多い事が判るが，III の結果に就て見ると同一乾燥皮膜でもそのエーテル不溶性部分は可溶性部分に比し遙かに多量の酸化酸を含有する事が判る。茲に定量された形態は，暗褐色に着色せる酸化酸としてであるが，供試油は何れも淡黄色で特に変色は起して居ないから，実際には此の酸化酸は之等の供試油中では Leuco-酸化酸の形で存在し，定量に際し苛性アルカリの作用を受けて着色せる酸化酸に変化したものと考えられる。従つて本実験に於ける酸化酸の含有量は間接的に Leuco-酸化酸の含有量を表わすものと見做して差支えないであろう。

さて，実験の結果は上に述べた様に Leuco-酸化酸は乾燥皮膜に密接な関係を有する事を示して居るから，以下典形的乾燥皮膜であるリノキシンに於ける研究の成果と対比しつつ考察を進める事にする。

一体リノキシンとは，アマニ油を硝子板に塗布して散乱光線又は太陽の直射光線の下で乾燥せしめ，茲に得られた皮膜をエーテル，アルコール及び水で可及的可溶性物質を抽出除去した残滓に対して MULDER[1] 氏が初めて命名したものであるが，其後酸化重合によつて作られたアマニ油の乾燥皮膜を総称して広く此の名で呼ぶ様になつて居る。

現在リノキシン及び一般に油脂の乾燥皮膜の物理的構造に就ては，比較的少量の重合度の高い脂肪酸或はそのグリセライドによつて作られた三次元の網目構造体の中に，比較的多量の重合度の低い液体油が包含され，全体として均一なゲルを形成して居るものと広く信じられて居る[2]。ところで此の皮膜の形成は，衆知の如く液体油が或時期に急激に固体に変化すると云う様な不連続的なものでは無くて，自働酸化の進むにつれて徐々に粘度が増加し，次第に流動性を失つて粘着性のゲルを生じ，此のゲルは徐々に粘着性を失いつつ弾力性を増し，遂に強靱な皮膜を形成するものである。

自働酸化せる油脂の粘度が増加する現象に就ては，自働酸化の結果油脂中に生成されたカルボニール基やヒドロキシル基等をもつ極性の強い物質の分子間引力が増大するためであろうとの見解もあるが，多くの研究者は単体の油分子中に重合した油脂が分散して iso-colloid を作るためであろうと考えて居る[3]。

従つて，乾燥皮膜の形成は，自働酸化せる油脂中に生じた或種の酸化重合体が，乾燥の過程に於て徐々にその数を増しつつ物理的及至化学的な相互のからみ合いを生じ，或程度三次元の網目構造が出来上つた時ゲル化の現象が起り，網目構造が充分発達すると強固な乾燥皮膜が形成されるものと考えられる。

そこで，今 Leuco-酸化酸を上記乾燥皮膜に於ける網目構造体を作つて居る，或は将来作るべき或種の酸化重合体と仮定すると，諸種の現象を巧みに説明出来る。即ち，粘度の高い油脂を溶解度差によつてゲル化せる部分と流動性の液体油部分とに分けると，酸化酸は前者に多く存在し，皮膜自身に就て云えば酸化酸はそのエーテル可溶性部分より不溶性部分に多いが，此の分布の状態は乾性油が皮膜を形成する時生成すると考えられて居る網目構造体を形成する物質の分布とよく一致して居る。又，自働酸化せる魚油で特に粘度の上昇も見られず，勿論皮膜も形成されて居ないものからも酸化酸の分離される理由は，之等の油脂中では将来ゲル化が起きた時はその網目構造体となるべき或種の酸化重合体即ち Leuco-酸化酸が，その生成量が少いために単体の油分子又は重合度の低い油分子中に離ればなれに分散して存在し，未だ相互にからみ合いが出来て居ないか，或は出来て居ても其程度が少いために明かには粘度の上昇がみとめられない。然し乍ら，已に Leuco-酸化酸としては存在して居るから，之が鹼化処理に際して酸化酸に変化するためであろう。

文献によれば[4]，リノキシンはアルカリ特にアルコール性カリに可溶性で，その際赤色に着色したリノキシン酸を生ずる。又リノキシンは単に加熱するのみでも赤変すると云われて居る。此の現象は已に度々報告した Leuco-酸化酸から着色せる酸化酸を生ずる現象と全く一致し，Leuco-酸化酸とリノキシン中の骨格成

分とが相通ずるものである事を別の点から裏書して居るものではあるまいか。尚此の様な観点からすれば，リノキシンから得られるリノキシン酸と FAHRION 氏の所謂酸化酸とは同質異名であると謂えよう。

終りに御懇篤なる御指導と本稿の御校閲を賜りたる東京大学教授農学博士森高次郎先生に深謝の意を表する。尚本研究を行うに当り研究費の一部は文部省綜合科学研究費によつて支払われた。

引　用　文　献

1) MULDER, G. J.: "Die austrockenden öle." (1862) s. 97.

2) HILDITCH, T. P.: "The industrial chemistry of the fats and waxes." (1927) p. 390.
KIENLE, R. H.: J. Soc. Chem. Ind., **55**, 229 T (1936).
LONG. J. S., A. E. RHEINECK and G. L. BALL, Jr.: Ind. Eng. Chem., **25**, 1086 (1933).
LONG, J. S., E. K. ZIMMERMANN and S. C. NEVINS: Ind. Eng. Chem., **20**, 806 (1928).
FLORY, P. J.: J. Am. Chem. Soc., **63**, 3083 (1941); **69**, 30 (1947).
STEWART, J. R.: "The National paint dictionary" 3rd. Ed., (1948) p. 354.

3) SCHÖNFELD, H.: "Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte." Bd. 1., (1936) s. 364:
HILDITCH, T. P.: 前出.
STEWART, J. R.: 前出.
LEWIS, W. K., L. SQUIRES and G. BROUGHTON: "Industrial chemistry of colloidal and amorphous materials." (1948) p. 327.

4) LEWKOWITSCH, J.: "Chemical technology and analysis of oils fats and waxes." Vol. III (1922), p. 195.
上野: "油脂化学及油脂各論" (昭和 8) p. 352.
ANDRES, L. E.: "Drying oils, Bodied oils and Solid & Liquid Driers" (1917) p. 5
SCHÖNFELD, H.: 前出 s. 342.
GRÜN, A.: "Analyse der Fette und Wachse." Bd. I. (1925), s. 409.

脂質の榮養価に関する研究—XI. 高度不飽和酸の榮養価及び毒性について (2)

金田尙志・櫻井寿恵・石井清之助
（東海区水産研究所）

Studies on the Nutritive Value of Lipids——XI. Nutritive Value or Toxicity of Highly Unsaturated Fatty Acids (2)

Takashi KANEDA, Hisae SAKURAI and Seinosuke ISHII

In the previous paper* we have established that the nutritive value of highly unsaturated fatty acids is not much lower than that of oleic acid, and that long-believed toxicity of highly unsaturated acids is not produced by the acids themselves but actually by formation of autoxidized matters.

The observation led us to an assumption that natural unsaturated fatty cids around C_{18}, even if different in the autoxidation degree, would always become less nutritious by some autoxidation.

The assumption was confirmed by examining the toxic effect on rats of the autoxidized product which was prepared from the ethyl ester of liquid acids of linseed oil, as the rats were all died in a few days after the feeding.

On the basis of these findings our efforts have been extended to throwing light on the structure of the toxic product of the above description. The methods used for and the result obtained from the present test are as follows:

(1) The autoxidized products were prepared by leaving the original ethyl ester of liquid acids of linseed oil, about 3mm. deep in basin, open to atmospheric oxygen under 30°C, 50 hours.

(2) As shown in Table 1, the autoxidized products are fractionated by urea adduct formation, and the nutritive or retarding effects of each fractions are examined.

(3) Fraction 1 separated from the autoxidized products (consist mainly of un-autoxidized esters) does not give any retarding actions to the rats, however, fraction 2 and 3 which do not form urea adducts show the toxic effects on the animals (Table 5). From these results it is apparent that aldehydes have no harmful effect upon the rats.

(4) On the other hand, polymerized highly unsaturated fatty acids which contain small proportion of peroxide show the nutritive effects to the rats (Table 6) and no retarding effects are noticed.

(5) Judging from these results, the toxic effects which yield from the autoxidized acids should certainly be attributable mainly to production of peroxide-structure.

In oder to prove this assumption, we liberated the peroxide of autoxidized products by Lea's peroxide-determination method.[11] In consequence, peroxide liberated products became "not-toxic" (Table 7).

1954年5月4日受理（印刷費負担）東海区水産研究所業積第 148 号

On the basis of this result we have come to conclusion that the most toxic structure in autoxidized unsaturated fatty acids is peroxide which has been produced at the beginning of autoxidation.

* Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries Vol. 19, 171(1953)

I 緒　　言

筆者等は本研究の第8報[1]において，従来有毒とされていた高度不飽和酸は精製を十分に行えばいさゝかも毒性を示さぬことを認め，さらに従来信じられていた高度不飽和酸の毒性は高度不飽和酸そのものではなく，実は高度不飽和酸の自働酸化生成物であることも明らかとした。この結果は高度不飽和酸ばかりとはかぎらず，不飽和脂肪酸全部についていえるのではないかと考え，アマニ油液体酸エチル・エステルを用い第8報に報じた方法と同様にして動物試験を行つたところ，果して全く同一の結果を得た。これ等の結果をもとにして考えると，不飽和酸は二重結合数を増すにつれ，酸化をうけ易くなることは当然だが，酸化されにくい不飽和酸でも一たん自働酸化をうけたものはみな毒性を有するように思われる。そこで不飽和酸の自働酸化により生ずる酸化生成物のうち，毒性を示すものを分離し，その構造を究明しようと試みた。

この際筆者等は不飽和酸の自働酸化により生ずるとされる過酸化物，共軛酸，重合物，アルデヒド，ケトン等の全部が同程度の毒性を示すのではなく，これ等のうちの特定のものが特に強い毒性を示し，その他のものは無毒か，ないしは弱い毒性しか示さぬだろうと予想した。

この考え方を証明するため，上記自働酸化生成物を夫々分離し，そのおのおのについて動物試験を行うことにした。不飽和酸を自働酸化させる場合，軽度の自働酸化においては，もとの不飽和酸があまり変化することなくかなり残存する。また筆者等の第8報においても，こうした状態の時の毒性が最も強いことを認めている。

不飽和酸自働酸化生成物の濃縮法としては従来幾つかの報告があるが最近のものを分類してみると，まづPrivett[2] 等は Skellysolve F とアルコールを用いて酸化生成物の分離を行い，Chang[3] 等は Skellysolve F とエーテルの混合比を変えて分別している。また Zilch[4]，Fugger[5]，Cannon[6] Privett[2] 等は向流分配法による分離を試み，Atherton，Hilditch[7] 等はシリカゲルを用いるクロマトグラフにより分離を行つた。更に数年来，尿素附加物による分離が Catravas[8]，Coleman[9]，Daniel Swern[10] 等により報告されている。

そこで筆者等もこれらの方法を用いて，自働酸化生成物の分離を試みた。即ちまづ Privett 等の行つた方法に従い，石油エーテルと 85 %酒精を用いて分離を計つた。ところが酸化生成物の大部分はアルコールに可溶となるが多少は石油エーテル可溶部にも残る。また動物試験により毒性の程度を調べると両者とも白鼠に対し有毒であつた。つまりこの方法は不飽和酸自働酸化生成物を濃縮し，その性質を調べるためには有効だが，筆者等の望む完全に無毒な部分の分離には役立たぬことになる。そこで Atherton，Hilditch等の行つたシリカゲルによるクロマトグラフを応用してみたところ，本法もシリカゲルに吸着されぬ部分に有毒成分が入りこむため目的を達し得なかつた。但しこれを更にアルミナを用いてクロマトを行うと，アルミナに吸着されぬ部分は全く無毒となる。しかしアルミナ層より吸着物を完全に溶出せしめることはかなり困難で各種溶剤を用いても完全には回収し得ず，しかも処理の途中において，試料は更に酸化をうける恐れが多分にあつた。

そこで尿素附加物による分離を試みたところ，自働酸化せしめたアマニ油液体酸エチルのうち 75 %は尿素附加物を作り，動物試験の結果は全く無毒であつたが，尿素附加物を作らぬ部分は極めて強い毒性を示した。尿素附加物を作つた部分は未変化アマニ油液体酸及び比較的低分子の重合体及びアルデヒド等を含むが，過酸化物含量は僅かである。一方尿素附加物を作らぬ部分はアルデヒドは僅かしか存在せぬが，過酸化物価は高く，また共軛酸量も多い。更に分子量も前者に比しやゝ大きい。

これ等の結果よりしてアルデヒドはたいして毒性を有せず，毒性の本態は，側鎖を有する脂肪酸，ラクト

ン，重合物，共軛酸，過酸化物ということになる。ところで不飽和酸が重合する場合，低温と高温とでは重合物の性質が異り，低温の場合には過酸化物価は高くなるが，高温の場合，過酸化物価は上らぬことをAtherton，Hilditch[7]等はすでに認めているし，筆者等の実験においても同様の結果が得られている。

高度不飽和酸を高温で重合せしめ，沃素価を下げたものを用い，動物試験を行つてみると毒性は全く現れず，白鼠はよく成長する。この結果からして過酸化物を含まぬ高度不飽和酸の重合物は無毒であることがわかる。また共軛二重結合を有する化合物には毒性を呈するものがあることが古くから知られている。筆者等の扱つた不飽和酸低温酸化生成物は6％程度の共軛酸を含み，これは白鼠1日投与量としては 0.03 g に当る。試みに桐油を用いて共軛酸をこの5倍程度白鼠に与えてみるとほとんど毒性は現れぬ。このことから共軛構造は不飽和酸自働酸化生成物の示す毒性の主因とは考えられぬ。

以上の結果よりして，不飽和酸酸化生成物中に含まれるもつとも毒性の強い部分は側鎖を有する脂肪酸かラクトンあるいは過酸化物に帰せざるを得ない。

即ち自働酸化生成物中尿素附加物を作らぬ部分の分子量をラスト法により測定すると，原脂肪酸より多少分子量を増すにもかゝわらず，その鹸化価は大きくなり，アルコール性苛性カリにより切断されやすいような形の側鎖，あるいはラクトンを分子中に含むことを認める。そこでこうした化合物の毒性の有無はひとまずおき，酸化生成物の毒の本態を過酸化物として実験を進めてみた。

即ち過酸化物が主なる毒性を示すとすれば，自働酸化生成物から過酸化物を除いたものの毒性は全くないか，あるいはごく微弱となるはずである。そこで過酸化物価定量の際と同一方法[11]を用い，沃度カリを酸化生成物に加え，過酸化物を除き，その毒性を調べたところ，予想の如く毒性は問題とならぬほど弱まり白鼠は斃死しない。（但し白鼠は多少下痢をおこした）。

以上の結果から，不飽和酸酸化生成物中最も毒性の強いものは過酸化物であることを認めたが，残された問題は過酸化物が体内でいかなる働きをするために毒性を生ずるかということである。自働酸化生成物を径口投与する場合まづ過酸化物は白鼠の胃中において，胃液のため H_2O_2 を生じ，それが毒性を呈することが考えられる。そこで自働酸化生成物に胃液の酸濃度に略々等しい，0.7％ HCl を加え，40°C の恒温器に時々振盪しつゝ，2.5 時間保ち生ずる H_2O_2 の量を人工的に定量したところ，生ずる H_2O_2 量はせいぜい 0.4 mg 程度であつた。またオキシドールをこの 10 倍量白鼠に投与してみたが全く毒性は認められなかつた。一方0.7 ％HCl 酸性に保つた酸化生成物の過酸化物量はあまり減少せず，これが体内に吸収される可能性が考えられる。

事実 Dubouloz[12]等によれば白鼠に径口投与した過酸化物は 1.5 時間後，消化管中に略々その半量が見出されている。なお東京医大松尾氏[13]はウサギに不飽和酸自働酸化物を与えると，腸管の弾力がなくなつてしまうことを認めているが，これらの結果から考えると，腸管に達した酸化生成物が直接あるいは過酸化物から二次的に生じたものが腸壁をおかすために毒性が生ずるとも考えられる。

Ⅱ　実験の部

A　供試アマニ油液体酸エチル：　常法により製したアマニ油混合脂肪酸に5倍量のアセトンを加え－15 C に一夜放置し，析出する固体酸を濾別し，アセトンを減圧で除いた後エチル・エステルとし，更に真空蒸溜に附したものを石油エーテルに溶かし，アルミナを用いてクロマトグラフを行い出発物とした。本エステルを 3mm 程度の厚さにシャーレに流し 30° 恒温器中に放置し自働酸化せしめた。

本自働酸化物 100 g をとり，これを尿素 700 g を溶かした無水メタノール 1l に投入し，50°C でよく均質化せしめた後一夜放置し，尿素附加物を濾別した。（Fr. 1）濾液は水を加えてメタノールを 85 ％まで稀釈し石油エーテルを用いて抽出をくりかえし石油エーテル可溶物を分別した。（Fr. 2）

石油エーテル可溶物を除いたメタノール溶液は更にエーテルを用いて抽出を行つた。（Fr. 3）

なお尿素附加物は尿素を飽和した冷メタノールで十分洗滌した。(洗滌液は Fr. 4 とす)
これら各区分の一般特数は Table 2 の通りである。(過酸化物の定量は Lea の方法[11], 共軛酸は Am. Oil Chem. Soc. Official and tentative method : Cd 7-48) によつて算出した。

Table 1. 尿素附加物によるアマニ油液体酸自仂酸化物の分離
Diagram showing scope of fractionation of autoxidized liquid acids of linseed oill by urea adduct formation

原アマニ油液体酸エチル
Original ethyl esters of liquid acids of linseed oil
↓
自仂酸化 (30°C, 50 hours)
Autoxidation by atmospheric oxygen
↓
自仂酸化物
Autoxidized esters
↓
尿素による分離
Urea segregation

- 尿素附加物 Adduct forming **Fr. 1**
- 濾液 None-adduct forming
  - 石油エーテル可溶部 Pet. ether Soluble fr. **Fr. 2**
  - 石油エーテル不溶部 Pet. ether insoluble fr.
    - エーテル可溶部 Ether soluble fr. **Fr. 3**
    - エーテル不溶部 Ether insoluble fr.
- 尿素附加物洗液 Washing portion of fraction 1 by MeOH saturated with urea **Fr. 4**

Table 2. アマニ油自仂酸化物尿素処理各区分の性状
Anlysis of the samples used in the experiments

試料油 Sample ester	得量 Yield (%)	酸価 Acid Value	鹼化価 Sap. Value	沃素価 Iodine Value	過酸化物価 Peroxide Value (M. E./kg)	分子量 Mol. Wt.	クライス・テスト Kreis Test	共軛酸 Conjugated acids(%) Diene	Triene	Tetraene
原アマニ油液体酸エチル Original ethyl ester of liquid acids of linseed oil	—	0	176.01	160.28	0	—	—	4.97	0	—
同自仂酸化物 Autoxidized esters of above acids	—	6.47	184.85	137.45	818	—	⊕	6.07	0.08	0
第1区分 Fraction 1	74.9	3.58	177.30	143.44	66	331	⊕	1.01	0	—
第2区分 Fraction 2	6.1	14.86	213.20	116.43	2432	352	⊕	30.15	0	0
第3区分 Fraction 3	11.9	3.83	242.97	77.53	3170	354	⊖	17.63	0.69	—
第4区分 Fraction 4	3.7	—	223.43	106.91	2406	—	—	—	—	—
	(Total 96.6)									

本結果を見るに尿素附加物を作る区分（Fr. 1）は過酸化物,共軛酸の含量少く,原アマニ油液体酸及びそれが多少重合したものより成るように思われる。また尿素附加物を作らぬ Fr. 2,3 は多量の過酸化物を含み二重結合の移動が起り共軛酸を含む。なお Fr. 3 はアルデヒドを含んでいない。

高度不飽和酸エチルの重合物：第8報において報じたと同様の方法により製した高度不飽和酸エチル・エステルを石油エーテルに溶し，アルミナを用いてクロマトグラフを行い精製した。本エステルに触媒として酸性白土2％を加え，120°C に6時間真空重合せしめた。得たる重合物の性状は次表の如くである。

Table 3. 高度不飽和酸エチル重合物の性状

Properties of the polymerized ethyl ester of highly unsaturated acids

	N_D^{40}	沃素価 Indine Value	鹸化価 Sap. Value	過酸化物価 Peroxide Value(M.E./Kg)
オレイン酸エチル（対照） Ethyl ester of oleic acid (control)	1.4440	82.70	184.25	—
原高度不飽和酸エチル Original ethyl ester of highly unsaturated acids	1.4846	348.79	158.14	11
同　重合物 Polymerized ester of above acids (120°, 6 hrs. in CO_2)	1.4854	310.62	156.23	62

B　動物試験法：白鼠を用い大略第8報と同一方法により試験を行った。即ち体重 70g 程度の白鼠に下記組成の基本飼料1日 9.5g を投与し，これに試料エステルを自働酸化物は 0.5g，各区分は自働酸化物中に含まれる量に応じ 0.2—0.4g 添加し,体重を測るとともに白鼠の状態を観察した。なお吉田[14]は高度不飽和酸の毒性は多量の酵母を与えることにより消失すると述べているところから，試験の確実を期するため，酵母を与えることは止め，各種ビタミン類の結晶を混合投与したが，とくにフラビンについては白鼠の最低必要量程度を投与することに留意した。

Table 4. 基本飼料組成

Composition of diets

Ingredients	Amount %	Ingredients	Amount (mg/100gm diets)
Polished rice powder	83	Vitamin A	80 U.S.P.U
		Tocopherol	3
		Thiamine	0.125
Casein(Ether extracted)	10	Riboflavin	0.1
		Pyridoxine	0.1
		Pantothenic acid	1
McCollum Salts mixture	3	Niacin	1.5
		Choline	100
		Inositol	200
Sample lipids	2～5	p-Aminobenzoic acid	0.5
		Vitamin B_{12}	0.0015

C　動物試験結果：

Exp 7.　アマニ油液体酸自働酸化物及び各区分を投与した結果は Table 5 の如くである。なお試料は少量なため Tween 85 の 5％溶液に溶解せしめたものを用いた。

Table 5. アマニ油液体酸自仂酸物投与試験結果

Feeding records of autoxidized esters of linseed oil

(Period: From March 16 to April 5, 1954)

Type of fat fed	系統 Brood series	性別 Sex	体重 Body weight (g) 試験開始時 Initial	死亡又は終了時 Last day	生存日数 State of mortality
アマニ油液体酸自仂酸化物 Autoxidized esters of linseed oil 6.5g	C	♀	49	40	死亡 died on 4th day
	C	♀	41	30	死亡 died on 3rd day
	A	♀	39	44	死亡 died on 3rd day
	A	♂	38	37	死亡 died on 7th day
第1区分 Fraction 1 0.4g	C	♀	46	56	生存 survived over 20 days
	C	♀	48	64	生存 survived over 20 days
	A	♂	51	79	生存 survived over 20 days
第2区分 Fraction 2 0.2g	C	♀	46	46	死亡 died on 2nd day
	C	♀	39	39	死亡 died on 2nd day
	A	♂	53	53	死亡 died on 2nd day
第3区分 Fraction 1 0.2g	C	♀	48	48	死亡 died on 2nd day
	C	♀	46	46	死亡 died on 2nd day
	A	♀	48	43	死亡 died on 6th day
	A	♂	52	52	死亡 died on 2nd day

本結果を見るにアマニ油液体酸自仂酸化物は高度不飽和酸の時と同様の毒性を示し，白鼠は何れも斃死した。一方酸化物中 75 %を占める未変化液体酸(Fr.2)は全く毒性を示さなかつた。また尿素附加物を作らぬ Fr 2,3 は1日1匹当り 0.2g の投与により何れも烈しい下痢症状を呈し，白鼠は6日以内に死亡した。

Exp. 2. 高度不飽和酸エチル重合物投与試験： 不飽和酸自仂酸化生成物中の重合体の毒性の有無を調べるため前記重合エチル・エステルを用いて試験を行い Table 6 の如き結果を得た。

Table 6. 高度不飽和酸重合エステルの動物試験結果

Feeding record of polymerized ester of highly unsaturated acids

(Period: April 16 to May 1, 1954)

Type of fat fed	性別 Sex	15日間の増加体重 Body weight gained in 15 days (g)	同平均 Mean weight gained (g)
無添加 (対照) None (Fat-free basal)	♀	8	8
	♀	8	
オレイレ酸エチル (対照) Ethyl ester of oleic acid (control) 0.5g	♀	16	13
	♀	10	
原高度不飽和酸エチル Original ethyl ester of highly unsaturated acid 0.5g	♀	19	17.5
	♂	17	
	♀	16	
	♀	18	
同重合エステル Polymerized ester of above acids 0.5 g	♀	20	18.7
	♀	17	
	♀	19	

本結果を見るに従来の試験で毒性を示した自仂酸化物と同程度まで沃素価を下げた高度不飽和酸エチル重合体はいささかも毒性を示さぬことを認めた。即ち本結果により多少分子量が増しても，過酸化物含量の少い不飽和酸は毒性を示さぬことを知つた。

さらに桐油を用い共軛酸の呈する毒性の程度を調べたが，アマニ油不飽和酸自仂酸化物中に含まれる程度では問題とするに足らぬことを知つた。

Exp 3. 以上の結果からして，不飽和酸自仂酸化生成物中最も毒性の強い構造は過酸化物構造であろうと推定した。この推定を確認するためアマニ油液体酸自仂酸化物を過酸化物価定量と同一方法により処理し，果して毒性が消失するか否かを調べた。

即ち，アマニ油液体酸自仂酸化物にクロロフォルム・氷醋（1：2）混液 20 倍量を加え，供試エステルと同重量の沃度カリを投入し，CO_2 ガス中で加温し，遊離沃度を除き，残存する沃度をチオ硫酸ソーダ液で除去した後十分水洗し，減圧のもとにクロロフォルムを除去した。得たる試料の性状及び動物試験の結果は Table 7，8 の如くである。

Table 7. 過酸化物を除いたアマニ油液体酸自動酸化物の性状
Properties of peroxide liberated esters of linseed oil

	沃素価 Iodine Value	鹸化価 Sap. Value	過酸化物価 Peroxide Value (M. E./Kg)
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Original autoxidized liquid ester of linseed oil	137.45	184.85	830
同過酸化物を除いたもの Peroxide liberated products of above acids	136.28	—	90

Table 8. 動物試験結果
Feeding records of peroxide liberated ester
(Period : March 26 to April 15, 1954)

Type of fat fed	性別 Sex	体重 Body weight 試験開始時 Initial	死亡又は終了時 Last day	生存日数 State of mortality
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Autoxidized liquid ester of linseed oil 0.5g	♀	50	50	死亡 died on 2nd day
	♂	61	61	死亡 died on 3rd day
	♀	89	94	死亡 died on 11th day
同過酸化物を除いたもの Peroxide liberated products of above acids 0.5g	♂	53	55	生存 survived over 3 weeks
	♀	50	50	生存 survived over 3 weeks
	♀	91	100	生存 survived over 3 weeks

本結果を見るに過酸化物を除いたものの毒性は全く薄れ白鼠は死亡しない。即ち不飽和酸自仂酸化生成物中過酸化物が最も強い毒性を示すことが判る。但し白鼠はいくぶん下痢をおこしやすく，過酸化物以外に多少有毒なものが生成されるらしいことを示している。

次に過酸化物が如何なる作用機構により白鼠に毒性を与えるかを知るため，まず予備的手段として，白鼠の胃中における H_2O_2 生成量の測定を人工的に行つてみた。即ち過酸化物は酸の存在においては H_2O_2 を生ずることが知られているが，白鼠の胃中に達した過酸化物が胃液と混じて H_2O_2 を生成し，これが胃壁や腸管を直接犯すのではないかと思つたためである。そこでアマニ油自仂酸化物に 0.72% HCl を 10 倍量加え時々振盪しつゝ 40°Cの恒温器に 2.5 時間保ち，生成する H_2O_2 量を測定し Table 9 の如き結果を得た。

Table 9. 0.72%HCl を添加した自仂酸化物よりの H_2O_2 生成量
Amount of H_2O_2 produced from autoxidized ester of linseed oil when 0.72% HCl was added

	試料 0.5g よりの H_2O_2 生成量 H_2O_2 mg, yielded from autoxidized esters 0.5g	過酸価物価 Peroxide Value(M. E./Kg) after treating
原アマニ油液体酸自仂酸化物 Original autoxidized esters of linseed oil	—	1310
I 同0.72%HClを加えたもの(添加直後) The mixture of above esters and 0.72% HCl(O hr.)	0.48	—
II 同 40°C 2.5 時間放置後 The mixture of above esters and 0.72% HCl (after 40°, 2.5hrs)	0.427	1180

本結果がこのまゝ白鼠の胃中の反応に当てはめられるものとすれば，H_2O_2 の生成量はごく僅かで，大部分の過酸化物はそのまゝの形で残存するといえる。また白鼠にこの 10 倍量のオキシドールを連続投与してもなんら毒性は現れなかつた。

Ⅲ 考　　察

以上の結果より考察するに，白鼠を死亡せしめる不飽和酸自仂酸化物の毒性は主として酸化生成物のうち過酸化物によると確認された。但し過酸化物が白鼠に対し如何なる作用を及ぼして毒性が現れるのかは今のところ全く不明なのだが，恐らくは次のどれかが毒性を示すのではないかと考える。即ち

（1） 過酸化物がそのまゝの形で直接胃又は腸壁に作用し組織をおかす。

（2） 消化管を通じ体組織内に入つた過酸化物が直接害作用を与えるか，あるいは過酸化物がさらに分解し，この分解生成物が毒性を示す。

以上の点については今後試験をつゞけ，はつきりした結果を得たいと考えている。

Ⅳ 摘　　要

本研究の第 8 報において従来信じられていた高度不飽和酸の毒性は，実は高度不飽和酸自仂酸化生成物であることを見出したが，不飽和酸酸化生成物中如何なる構造を有するものが最も強い毒性を示すかを知るためアマニ油液体酸を用いて検討し，次の結果を得た。

（1） アマニ油液体酸エステルを自仂酸化せしめたものは高度不飽和酸自仂酸化物と全く同様の毒性を白鼠に対して示す。即ち不飽和酸は何れも自仂酸化が進めば，酸化のある段階においては有毒物を生ずるように思われる。

（2） アマニ油液体酸自仂酸化物に含まれる有毒成分の本態を突きとめるため尿素法を用いて酸化生成物の分離を行つたところ，尿素附加物を作らぬ部分に有毒成分は濃縮された。

（3） 高度不飽和酸を加熱重合させたものは過酸化物価低く，動物試験の結果，毒性を有さぬことを認めた。

（4） 以上の結果を検討し，結局不飽和酸自仂酸化生成物中最も有毒な構造は過酸化物構造であろうと推定した。この予想を証明するため自仂酸化物をクロロフォルム・氷醋混液に溶し，沃度カリを加えて過酸化物構造の大部分を消失せしめた後動物試験を行つたところ果して毒性はほとんどなくなつた。この結果により不飽和自仂酸化物中最も有毒な構造は過酸化物構造であることを確認した。

本研究を行うにあたり有益な御助言を賜つた食糧研究所所長尾崎準一博士，終始御指導を賜つた東秀雄博士，動物試験に尽力された荒井君枝の諸氏に厚く謝意を表する。

文　　献

1) 金田，石井，日水誌 **19**，171 (1953).
2) O.S. Privett et al., J. Am. Oil Chem. Soc. **30**, 17 (1953).
3) S.S. Chang and F.A. Kummerow, J. Am. Oil Chem. Soc. **30**. 403 (1953)
4) K T. Zilch, Anal. Chem. **23**, 775 (1951).
5) J. Fugger et al., J. Am. Oil Chem. Soc. **28**, 285 (1951).
6) J.A. Cannon, J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 452 (1952).
7) D. Atherton and T. P. Hilditch, J. Chem. Soc. p105 (1944).
8) G.N. Catravas et al., Bull. mens. inform. ITERG **6**, 384 (1952) Oleagineux **8**, 79 (1953).
9) J.E. Coleman et al., J. Am. Chem. Soc. **74**, 4886 (1952).
10) Daniel Swern et al., J. Am. Chem Soc. **75**, 3135 (1953).
11) C.H. Lea, Rancidity in Edible Fats (1939).
12) P. Dubouloz. J. Fondarai nd C. Lagarde, Biochem. et Biophys. **3**, 371 (1949).
13) 松尾，未発表
14) 吉田；農化，**13**，120 (昭 12).

水産物の油焼防止に関する研究-I.
塩乾サンマに対する酸化防止剤の適用に就いて

猿谷九万・外山健三・安藤一夫
（東京水産大学・製造学教室）

The Protection Method of Marine Products from their Deterioration Due to the Oxidation of Oil—I.
Applicability of Antioxidant to Salted and Dried Saury

Kuman SARUYA, Kenzō TOYAMA, and Kazuo ANDO

The authors report here the result of examination obtained with several antioxidants in the application to some cured fish, the availability of which to marine products, despite their being expected of great promise, has yet scarcely been presented.

They used B. H. A. (Butylated hydroxyanisol), B. H. A.″ (B. H. A. +Synergist), N. D. G. A. (Nordihydroguaiaretic acid), N. D. G. A.″ (N. D. G. A. +Synergist), E. P. (Ethyl protocatechuate), V. C (Vitamin C), and P. L. (Pix liquida) in the form of 0.005 %, 0.010 %, 0.025 %, and 0.050 % solutions, respectively, which were prepared in 12 % NaCl solution.

Defrozen samples of saury were splitted, salted and used for test. After salting for 16 hours in the curing solutions above mentioned, they were dried in the daylight, wrapped with paper, and stored at room temperture.

The test was done organoleptically as well as scientifically about the improving and depressing effects of these antioxidants; and also the conditions of their "marginal use" were determined for the future investigation.

緒　言

各種水産製品の貯蔵中に起る“油焼”の防止に関しては，これまでに木タール[1)2)]，ハイドロキノン[3)]等の薬品を応用した研究が種々行われているが，何れも殆んど実用化されるに至つていない。然るに，近来酸化防止剤の研究の発展に伴い，種々の新しい薬品が発見され，マーガリン，石鹸等の原料油脂等に使用されて，著しい効果を示している。[4)5)6)]

著者等はこれに著眼し，現在市販されているこれ等酸化防止剤の中から適当と思われるものを選び，これが塩乾サンマに対する適用に就いて研究を行つた。その結果，これ等酸化防止剤の塩乾サンマに対する適用，並びにその適効濃度* に就いて検討する事が出来たので，此処に報告する。

実 験 の 部

使用した酸化防止剤，並びに本研究に於て使用したその略号は，第1表の通りである。

---

* 本研究に於ては，一般に酸化防止剤の濃度が大きい程，油焼防止効果が大きかつたが，同時に薬品臭や味の点で製品の品質の上に悪影響を与える傾向が大きくなつた。そこでこの悪影響が無視できる程度に於ける酸化防止剤の最高の濃度を適効濃度と名づけた。

1954 年 4 月 22 日受理（印刷費負担）

Table 1. The kind of antioxidants employed

Abbreviated name	Composition
B. H. A. …………	Butylated hydroxyanisol*
B. H. A." ………	B. H. A. 67 %, Propyl gallate 20 %, Citric acid 13 %.**
N. D. G. A. ……	Nordihydroguaiaretic acid
N. D. G. A."……	N. D. G. A. 75 %, Citric acid 25 %,
E. P. ……………	Ethyl protocatechuate
V. C ……………	Vitamin C
P. L. ……………	Pix liquida

* Sustane 1—F
** Sustane 3—F

水産物に対する酸化防止剤の使用法は，いろいろ考えられるが，最も簡単で且つ均一に作用させると云う目的に適するのは，その溶液を調製して，それに原料を一定時間浸漬する方法であろう。然るに，酸化防止剤の使用量に関しては，現在の処，油脂に直接使用する場合以外は不明であり，また使用量の増加に伴つて製品に薬品特有の臭気及び味等を附与して，商品価値を低下させる事が危惧される。即ち酸化防止剤の効果を追究するに先立つて，酸化防止剤の使用に伴う悪影響の有無と酸化防止剤の濃度との関係を，次の実験に依つて確めた。

実験方法

研究材料魚としては，三陸沖にて漁獲したサンマ Saury, *Colabis saira* (*Brevoort*), の冷凍品を使用した。これを水道水中にて解凍し，頭を落し，脊開きにして内臓を除去したものを簡単に水洗して血抜きを行い，琺瑯引平皿（容量約 1.5 *l.*）に用意した浸漬液 1 *l.* 中に，材料魚約 940 gr.，(13 尾平均）ずつ浸漬した。

浸漬液は，12 % NaCl 溶液 1 *l.* 中に各計算量の酸化防止剤を添加したものである。即ち使用した酸化防止剤は Vitamin C 以外は水に不溶性又は難溶性のものであるから，攪拌機により NaCl 溶液を激しく攪拌しつゝ，これに酸化防止剤の 5 % alcohol 溶液の計算量を注加する事により，略一様な混合液を調製して，これを浸漬液とした。酸化防止剤の濃度は NaCl 溶液に対して 0.005 %，0.01 %，0.025 %，0.05 % とした。

浸漬 16 時間後，簡単に水洗し，竹簀上に並べて日乾し，大体乾燥した時（水分約 40 %），紙で包装して貯蔵した。

貯蔵中，五官検査により色相，臭，味等に就いて最初酸化防止剤の使用に伴う悪影響を検討し，次いで酸化防止剤を使用しない対照が明らかに酸敗を起したと認められるに及んで，同様にして酸化防止剤の効果を判断した。同時に試料の油脂を抽出し分析して，酸化防止剤の効力を検討する資料とした。

測定法

試料の油脂の抽出法：試料を細切して常法に従い，ethyl ether により Sohxlet 氏法を使用した。

酸価：常法。

酸化酸量：油脂 1 gr. 中に含有する酸化酸量を百分率を以つて示した。[7]

過酸化物価：Lea 氏変法。[8] 油脂 1 gr. に要する 0.01 N チオ硫酸ソーダ $Na_2S_2O_3$ 溶液の c.c. 数を以つて示した。

実 験 結 果

1. B.H.A.（第2表参照）

B.H.A. の使用に依る悪影響は，0.01 % に於ては，微弱ではあるが特有の臭が現われており，0.025 % 以上になると可成り著しい影響が臭及び味に現われ，且つ表面の色も少しく褐色乃至青色を帯びる。これ等は貯蔵期間の経過に伴い減少する様であるが．高濃度のものに於ては到底食用には供し得ない。

一方油焼防止効果は肉眼的には，0.005 %に於て既に認められ，製品の油脂の性状に於ても その効果は明らかであつた。

即ち B.H.A. の浸漬 16 時間に於ける（以下同様）適効濃度は 0.01 %附近と判定された。

Table 2. The conditions of salted and dried saury treated with B.H.A.

No.	Concentration of B.H.A. to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples									
		a=4, b=1.			a=11, b=8.		a=15, b=12.				
		Colour	Odour of B.H.A.	Taste of B.H.A.	Acid Value	Peroxide Value	Colour	Odour of B.H.A.	Odour of Rancid	Taste of B.H.A.	Taste of Rancid
1	0	yellow	−	−	17.00	29.64	reddish yellow	−	+	−	+
2	0.005	yellow	−	−	12.59	23.94	yellow	−	∓	−	±
3	**0.010**	**tinged light brown**	**∓**	**∓**	**13.96**	**6.66**	**yellow**	**−**	**−**	**−**	**∓**
4	0.025	tinged light brown	+	+	11.62	5.14	yellowish brown	±	−	±	−
5	0.050	tinged bluish brown	++	++	13.03	3.26	light bluish brown	+	−	+	−

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 15±5°C.

以下同様にして前記の各酸化防止剤の適効濃度を判定した。

2. B.H.A.″（第3表参照）

B.H.A.″ の使用に依る悪影響は，製品の色相に於ては，0.005 %に於て既にかすかではあるが認められ，濃度の増加に従つて次第に赤色乃至褐色を帯びる傾向が認められた。（これは配合されている Propyl gallate に依るものと思われる。）臭及び味については，B.H.A. の場合と同様の薬品臭及び味が 0.025 %に於ては可成り明らかで，濃度の増加と共に食味を害する事甚だしい。

他方油焼防止効果は五官検査に於ても，又製品の油脂の性状に於ても，使用量の増加に伴つて大きい事が明らかに認められた。

適効濃度は 0.01 %附近と判定された。

3. N.D.G.A.（第4表参照）

N.D.G.A. の使用に依る悪影響は，製品の色相に於ては，赤色を附与する傾向が 0.01 %よりかすかに認められ，0.05 %に於ては可成り著しく現われている。味に関しては，0.05 %に於て僅かに薬品味らしきものが感ぜられた。

他方油焼防止効果は，製品の臭及び味の点より判断すれば 0.025 %に於て明らかであり，製品の油脂の性状より判断すれば 0.01 %附近から漸く現われている様であつた。

即ち適効濃度は 0.025 %附近と判定された。然し乍ら，N.D.G.A は製品に赤色を附与する傾向があり，

塩乾品に対して余り適当とは考えられない。

Table 3. The conditions of salted and dried saury treated with B. H. A.″

No.	Concentration of B.H.A.″ to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples										
		a=4, b=1.			a=12, b=9.							
		Colour	Odour of B.H.A.″	Taste of B.H.A.″	Colour	Odour of B.H.A.″	Odour of Rancid	Taste of B.H.A.″	Taste of Rancid	Acid Value	Per-oxide Value	Oxidized Acid
1	0	light yellow	−	−	yellowish brown	−	++	−	+	13.09	10.33	4.21
2	0.005	tinged slightly red	−	−	light yellowish brown	−	+	−	−	14.38	7.04	2.28
3	**0.010**	**tinged light red**	**−**	**∓**	**light brown**	**−**	**−**	**−**	**−**	**12.84**	**4.12**	**2.04**
4	0.025	tinged light red	±	+	light brown	±	−	+	−	13.74	3.30	1.72
5	0.050	tinged red	+	++	brown	+	−	++	−	10.60	3.17	1.35

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 9±5°C.

Table 4. The conditions of salted and dried saury treated with N. D. G. A.

No.	Concentration of N. D. G. A. to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples								
		a=6, b=1.			a=12. b=7.			a=22, b=17.		
		Colour	Odour of N.D.G.A.	Taste of N.D.G.A.	Colour	Odour of Rancid	Taste of Rancid	Acid Value	Per-oxide Value	Oxidized Acid
1	0	yellow	−	−	yellowish brown	+	+	11.97	8.97	14.02
2	0.005	yellow	−	−	tinged red	±	+	9.99	7.36	15.60
3	0.010	tinged light red	−	−	tinged red	±	∓	12.23	8.32	6.60
4	**0.025**	**tinged light red**	**−**	**−**	**tinged red**	**−**	**∓**	**10.97**	**10.73**	**5.04**
5	0.050	tinged red	−	±	tinged dark	−	∓	11.90	10.15	5.56

a=Days after the treatment : q=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 12±5°C.

4. N. D. G. A.″ (第5表参照)

N. D. G. A.″ の使用に依る悪影響は色相に於ては．N. D. G. A. の如く製品に赤色を附与する傾向が0.005％に於てかすかに認められるが，貯蔵期間の経過に伴い幾分減少する様であつた。薬品臭は 0.05％に於てかすかに感ぜられた。

他方，油焼防止効果は，製品の臭より判断すれば初期に於ては 0.005％に於て既に幾分その効果が現われ，0.025％に於ては明らかに対照との差異が認められた。製品の油脂の性状より判断すれば，何れも N. D. G.

A.″ の効果が明らかに認められる様であつた。

即ち，適効濃度は 0.025 %と判定された。色相に対する影響は寧ろ N.D.G.A. の場合よりも幾分少い様であると思われた。

Table 5. The conditions of salted and dried saury treated with N.D.G.A.″

No.	Concentration of N.D.G A.″ to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples							
		a=15, b=11.			a=32, b=28.			a=33, b=29.	
		Colour	Odour of N.D.G,A.″	Odour of Rancid	Acid Value	Peroxide Value	Oxidized Acid	Colour	Odour of Rancid
1	0	yellowish brown	−	+	21.28	13.13	26.81	dark reddish brown	++
2	0.005	slight reddish brown	−	±	19.25	10.17	4.16	reddish brown	+
3	0.010	light reddish brown	−	−	23.56	9.51	5.15	light reddish brown	+
4	**0.025**	**light grayish brown**	**−**	**−**	**20.40**	**8.62**	**3.21**	**slight reddish brown**	**+**
5	0.050	dark grayish brown	∓	−	17.29	9.00	1.75	slight reddish brown	+

a=Days after the treatement ; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 4±5°C.

5. E.P.（第6表参照）

E.P. の使用に依る悪影響は，色相に於て N.D.G.A. 同様製品に赤色を附与する点である。0.005 %に於て既にかすかではあるが．これが認められ濃度の増加に伴つて著しく 0.05 %に於ては相当著しく且つ貯蔵期間の経過と共に増加して製品の外観を損じた。薬品臭及び味は 0.005 %に於てかすかに認められる程度であつた。

他方油焼防止効果は製品の臭から判断すれば 0.025 %に於て漸く認められ，その油脂の性状に於ては，一般に使用したものゝ方が良好であつた。

即ち E.P. の効力はそれほど大きいとは考えられない。適効濃度は 0.025 %が妥当と思われた。

Table 6. The conditions of salted and dried saury treated with E.P.

No.	Concentration of E.P. to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples								
		a=6, b=1.			a=15. b=10.					
		Colour	Odour of E.P.	Taste of E.P.	Colour	Odour of Rancid	Taste of Rancid	Acid Value	Per-oxide Value	Oxi-dized Acid
1	0	yellow	−	−	reddish yellow	++	±	11.46	13.53	4.00
2	0.005	tinged light red	−	−	reddish brown	+	±	10.31	5.11	……
2	0.010	tinged dark red	−	−	yellowish brown	+	±	11.80	12.53	3.85

4	**0.025**	**tinged dark red**	**—**	**—**	**yellowish brown**	**±**	**±**	**11.68**	**6.77**	**3.55**
5	0.050	tinged dark red	∓	∓	blackish brown	—	±	9.27	6.78	2.16

a=Days after the treatment; *b*=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 12±5°C.

6. V.C（第7表参照）

V.C の使用に依る悪影響は本実験の範囲では殆んど認められなかつた。

他方，油焼防止効果は製品の色相については 0.01 %附近より認められ何れも対照よりも淡色を呈する様であつた。臭及び味の点より判断すれば 0.025 %附近より漸くその効果が認められる様であつた。製品の油脂について判断すれば，その効果は使用量の増加に伴つて大きくなる様であつた。

即ち，適効濃度は 0.05 %又はそれ以上にあると判断された。

Table 7. The conditions of salted and dried saury treated with V.C

No.	Concentration of V.C to the NaCl solution. (%)	Days of storage of samples								
		a=6, *b*=1.			*a*=23, *b*=18.			*a*=27, *b*=22.		
		Colour	Odour of V.C	Taste of V.C	Colour	Odour of Rancid	Taste of Rancid	Acid Value	Per-Oxide Value	Oxi-dized Acid
1	0	yellow	—	—	yellowish brown	++	+	14.72	17.67	13.26
2	0.005	yellow	—	—	yellowish light brown	+	+	12.82	16.54	4.10
3	0.010	light yellow	—	—	yellowish slight brown	+	±	11.50	19.68	4.25
4	0.025	light yellow	—	—	yellowish slight brown	±	±	13.26	13.10	5.54
5	**0.050**	**light yellow**	**—**	**—**	**yellowish slight brown**	**—**	**±**	**16.02**	**14.93**	**2.57**

a=Days after the treatment; *b*=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 8±5°C.

7. P.L.（第8表参照）

P.L. の使用に依る悪影響は製品の臭及び味に相当強く現われる。即ち 0.005 %に於て既にかすかではあるが，特有の臭及び味が感ぜられ，濃度の増加と共に著しくなり 0.05 %に至つては到底食用に供し得ない。

他方，油焼防止効果は五官検査に依つては 0.005 %に於て既に認められ，製品の油脂の性状について判断すれば一般にその効果は認められる様であつた。

適効濃度は 0.01 %乃至 0.005 %と判定された。

考　　察

以上を綜合考察すれば，

B.H.A. は水産乾製品に適用しても，一般の油脂に適用した場合と同様に相当その効果がある事が想像される。且つその適用方法も極めて容易であると思われる。適効濃度は浸漬16時間に於て（以下同様）0.01 %附近と判定された。そしてこれ以上の使用量の増加は，製品に強烈なる薬品臭及び薬品味を附与するので

Table 8. The conditions of salted and dried saury treated with P. L.

No.	Concentration of P. L. to the NaCl solution (%)	Days of storage of samples										
		a=6, b=1.			a=23, b=18.					a=23, b=22.		
		Colour	Odour of P. L.	Taste of P. L.	Colour	Odour of P. L.	Odour of Rancid	Taste of P. L.	Taste of Rancid	Acid Value	Peroxide Value	Oxidized Acid
1	0	yellow	−	−	yellowish brown	−	+	−	+	11.60	13.24	16.15
2	0.005	light yellow	±	±	yellowish light brown	−	±	∓	±	11.09	11.75	6.31
3	0.010	lignt yellow	+	±	yellowish light brown	−	−	∓	±	10.90	11.14	....
4	0.025	pale yellow	+	+	yellowish light brown	±	−	+	−	9.65	12.76	4.19
5	0.050	pale yellow	++	++	yellowish light brown	+	−	++	−	12.40	15.36	7.81

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 8±5°C.

不適当と考えられる。

B. H. A.″ は B. H. A. 同様塩乾品に対しても相当効果があるものと想像されるが，B. H. A. 同様に使用量の増加に伴つて製品に強烈なる薬品臭及び薬品味を与えると共に更にその色相を褐色化する傾向があり（これは配合された Propyl gallate によるものと思われる），これが塩乾品への適用については研究の余地があると思われる。適効濃度は 0.01 %附近と判定された。

N. D. G. A. の効果は認められるが，製品に赤色を与え外観を損ずる傾向があり，塩乾品への適用は余り期待出来ない。着色の原因としては Gallic acid 同様に，存在する鉄による作用が考えられる。その適効濃度は 0.025 %附近と判定された。

N. D. G. A.″ の効果は製品の色相に於て N. D. G. A. よりも幾分まさる様であつた。その適効濃度は 0.025 %附近と考えられた。

E. P. は油脂に適用した場合には効果が著しいと云われるが，塩乾品に対してはあまり顕著ではない様に思われた。N. D. G. A. 同様製品に赤色を附与し外観を損ずる傾向があり，本法による時は塩乾品には余り適当とは考えられない。発色の原因は N. D. G. A. の場合と同様と思われる。適効濃度は 0.025 %附近と判定された。

V. C の効果は製品の色相の点に於て稍良好であつた。又，特有の臭もなく味の影響も現われないと云う点では，外観的に他のものよりもすぐれていた。本実験に於ける適効濃度を 0.05 %又はそれ以上と判定した。

P. L. の効果は余り顕著ではない。本法に依る塩乾品への適用は，その特有の臭の為適当とは考えられない。然し乍ら製品の色相に於ては幾分良好な結果を与える事が認められた。適効濃度を 0.01 %乃至 0.005 %と判定した。

要　　約

1) 塩乾サンマに対して B. H. A.，B. H. A.″ (B. H. A. 67 %，Propyl gallale 20 %，Citric acid 13 %)，N. D. G. A.，N. D. G. A.″ (N. D. G. A. 75 %，Citric acid 25 %)，E. P.，V. C 及び P. L. (木ター

ル）の各種酸化防止剤を適用して，これらが製品に及ぼす悪影響の有無，並びに酸化防止剤の濃度と油焼防止効力との関係を研究した。

2）製品の五官による観察，並びに製品から抽出した油脂の化学的性状（酸価，酸化酸量，過酸化物価）の測定を行い，各酸化防止剤の効果を認めた。本研究の範囲では一般に酸化防止剤の濃度の増加に伴つてその効力が増大した。

3）B.H.A.″，N.D.G.A.，N.D.G.A.″，E.P. はその使用量の増加に伴つて，製品を赤色乃至褐色化する傾向がある事を認めた。

4）B.H.A.，B.H.A.″，P.L. に於ては，その使用量の増加と共に製品に特有の臭及び味を附与する事を認めた。

5）材料魚を浸漬液（NaCl 液に酸化防止剤を添加）に 16 時間浸漬した本研究に於ける各酸化防止剤の適効濃度（NaCl 液に対する％）を次の如く判定した。

B.H.A. 0.010％，B.H.A.″ 0.010％，

N.D.G.A. 0.025％，N.D.G.A.″ 0.025％，

E.P. 0.025％，V.C ≧ 0.050％，P.L. 0.005％～0.010％.

本研究に際しては，本教室助教授野中順三九氏の有力な御示変を仰いだ。又酸化防止剤の入手その他については東京大学農学部水産化学教室内藤幸次氏及び日本揮発油株式会社の遠藤義臣博士の御援助を頂き，又材料魚の入手については日魯漁業株式会社久里浜支所の御配慮を頂いた。尚報文の作成に際しては本教室助教授平野弘氏の御援助を頂いた。

以上の諸氏に対して深甚なる感謝の意を表する。

終りに臨み，本研究は水産庁より農林省水産業技術試験研究費の補助を受けた事を附記して感謝の意を表する。

引 用 文 献

1）大谷武夫：日水会誌，7，111—114（1938）.

2）大谷武夫，安藤貞：日水会誌，7，217—219（1938）.

3）宇野勉，中村最一：北水試月報，7（1），21—26（1950）.

4）舟橋英哉：香料，22，1—8（1952）.

5）小森三郎：油脂化学協会誌，1，189—98，210（1952）.

6）田村三郎：化学の領域，7，72—79（1953）.

7）上野，岡村：“油脂実験法” 5 版，丸善，東京，（1943），pp. 285—286.

8）Adam Banks：J, Soc, Chem. Ind. 56，13 T，（1937）.

水産物の油焼防止に關する研究—II.
塩乾サンマに對する酸化防止剤の効果の比較

猿谷九万・外山健三・安藤一夫
（東京水産大学・製造学教室）

The Protection Method of Marine Products from their Deterioration Due to the Oxidation of Oil——II. Relative Efficacy of Some Antioxidants Applied to Salted and Dried Saury

Kuman SARUYA, Kenzō TOYAMA and Kazuo ANDO

In this work, the authors compare these antioxidants each other, which have been tested in the preceding work regarding their efficacy at the "marginal use" as defined there.

B.H.A. was found to be most recommendable in the case of salted and dried saury. B.H.A.″, N.D.G.A., N.D.G.A.″, and E.P. were also effective but tended to be accompanied by red or brown colour development. V.C and P.L. proved to be but of little efficacy.

緒　　言

前報に於て著者等は数種の酸化防止剤を使用して，塩乾サンマに対するそれらの適効濃度を判定した。本報に於ては，前報に於て得られた酸化防止剤の適効濃度に於ける効果を相互に比較検討したので　その結果を報告する。

實験の部

使用した酸化防止剤とその試験濃度（第I報に於ける適効濃度）は次の通りである。（Vitamin C は 0.05%を，Pix liquida は 0.01 %を採用した。）即ち

B.H.A. (Butylated hydroxyanisol) 0.010%

B.H.A.″(B.H.A. 67%, Propyl gallate. 20%, Citric acid 13%) 0.010%

N.D.G.A. (Nordihydroguaiaretic acid) 0.025%

N.D.G.A.″(N.D.G.A. 75%, Citric acid 25%) 0.025%

E.P. (Ethyl Protocatechuate) 0.025%

V.C (Vitamin C) 0.050%

P.L. (Pix liquida) 0.010%

実験方法

乾製品の試験に際して原形のまゝ貯蔵する方法は，五官検査を行うのに適当であり，その表面の状態や臭に就いての比較判定が極めて容易であるが，試料の油脂を抽出する際に各個体差に影響され易い欠点を伴う。これに対して，試料を処理後細切しよく混淆し，貯蔵して試験に供すれば，五官検査にやゝ欠点があるが，試料の個体差に基く誤差が除かれ，従つて更に満足すべき結果が得られるのではないかと考えられる。依つて

本研究に於ては貯蔵に際して乾燥終了後の試料を

（Ｉ） 原形のまゝ暗所に並べて室温で貯蔵

（Ⅱ） チョッパーで細切しよく混淆し，蓋付容器に収めて室温で貯蔵

の二方法で試験した。

其の他，研究材料魚並びにその処理は大体前報に記載した方法に準じて行つたが，次の点を変更した。

1） 浸漬液の NaCl 濃度を 7.5 ％とした。

2） 製品の油脂の性状としては過酸化物価の測定に重点をおき，その方法には Lea の "Hot method" を採用した。但し前報と同様に油脂 1gr. に要する 0.01N チオ硫酸ソーダ $Na_2S_2O_3$ の c.c. 数を以つて表した。[1)]

3） 五官検査の項目に新たに製品表面の油の粘性を加え，味による判定を省略した。

実 験 結 果

（Ｉ） 原形のまゝの試料を用いた場合

1） 五官検査

（イ） 製品の色（第１表参照）

製品の貯蔵の初期に於いては V.C，P.L. を使用したもの（No.7,8）は対照（No.1）よりもすぐれており，B.H.A. を使用したもの（No. 2）も幾分すぐれている様であつた。これに対して B.H.A.″，N.D.G.A.，N.D.G.A.″，E. P. を使用したもの(No.3,4,5,6)は何れも製品に赤色乃至暗色を与える傾向が見られた。

Table 1. Colour of salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant	Days of storage of samples				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	yellowish brown	brown	light reddish brown	light reddish brown	reddish brown
2	B.H.A.	light yellowish brown	light yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown	yellowish brown
3	B.H.A.″	yellowish brown tinged slight red	yellowish brown tinged slight red	light brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged black
4	N.D.G.A.	yellowish brown tinged light red	light brown tinged red	light bron tinged red	light brown tinged slight black	light brown tinged black
5	N.D.G.A.″	yellowish brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged light red	light brown tinged slight black	light brown tinged black
6	E.P.	yellowish brown tinged light red	light brown tinged red	light reddish brown	light reddish brown	reddish brown
7	V.C	light yellow	light yellowish brown	yellowish brown	light reddish brown	reddish brown
8	P.L.	light yellow	light yellowish brown	yellowish brown	light reddish brown	reddish brown

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample. Average temperture 12±5°C.

貯蔵期間の経過に伴い暗色を増加したが，B.H.A.，V.C,P.L. を使用したものは原色に近い色を相当期間保持し，対照よりも良好であつた。

処理後20日に於ては，B.H.A. を使用したもののみが原色に近い色を保持して対照よりも遙かに良好であり，他は何れも暗色がまさつて対照と殆んど同様であり，B.H.A.″,N.D.G.A.,N.D.G.A.″ を使用したものは黒色を帯びて，対照に比し著しく外観を損じていた。

（ロ） 製品の臭（第2表参照）

製品の貯蔵初期には，対照(No.1)及び E.P.,V.C,P.L. を使用したもの(No.6,7,8)は既に酸敗臭が幾分感ぜられ，貯蔵期間の経過と共に次第に増加した。これに反して B.H.A.,B.H.A.″, N.D.G.A., N.D.G.A.″ を使用したもの（No.2,3,4,5）は，処理後 20 日の貯蔵の末期に至るも殆んど酸敗臭は感ぜられなかつた。

Table 2. Odour of rancid of salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	+	+	++	++	++
2	B.H.A.	−	−	−	−	∓
3	B.H.A.″	−	−	−	−	−
4	N.D.G.A.	−	−	−	−	−
5	N.D.G.A.″	−	−	−	−	−
6	E.P.	∓	∓	+	+	+
7	V.C	±	+	++	++	++
8	P.L.	+	+	+	++	++

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.
Average temperture 12±5°C.

（ハ） 製品表面の油の粘性（第3表参照）

製品の表面に滲み出しくる油に指を触れて感ずるその粘性の強弱を第3表に示した。およそ油の粘性と重合作用を関連して考えると，その粘性の強弱は酸化防止剤の効力と結びつけて考える事が出来よう。本研究に於ても貯蔵期間の経過に伴つて増加してくる製品表面の油の粘性は，大体製品の酸敗臭と同様の傾向を示

Table 3. The influence of various antioxidants upon the viscosity of oil oozed from salted and dried saury

No.	Antioxidant	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	+	++	++	++	++
2	B.H.A.	−	−	−	±	±
3	B.H.A.″	−	−	−	∓	±
4	N.D.G.A.	∓	∓	∓	∓	±
5	N.D.G.A.″	−	∓	∓	∓	±
6	E.P.	∓	+	+	+	+
7	V.C	±	++	++	++	++
8	P.L.	±	+	+	∓	++

a=Days after the treatment; b=Days after the becoming dry of sample.
Average temperture 12±5°C.

している様に思われた。即ち B.H.A.,B.H.A.″ を使用したもの(No.2,3)は貯蔵末期に至るも殆んど粘性が感ぜられなく，最もすぐれていた。N.D.G.A.,N.D.G.A.″ を使用したもの (No.4,5) はこれらに次いですぐれており，E.P.,P.L. を使用したものは対照 (No.1) よりいくらかすぐれており，V.C を使用したもの(No.7)は対照と大差なく，相当の粘性が感ぜられた。

2) 製品の油脂の性状（第4表参照）

製品の貯蔵中に於ける油脂の過酸化物価の変化は極めて明瞭に各酸化防止剤の効力の差を示しており，五官検査の結果と一致している様である。即ち酸化防止剤を使用しない対照に於ては過酸化物価の増加は急激であるのに対して，酸化防止剤を使用したものは何れも低い値を示し，その増加も対照に比し緩慢であつた。中でも B.H.A.，B.H.A.″ を使用したもの(No.2,3)は極めて低い値を示し，その変化量も最も少ない。N.D.G.A. 及び N.D.G.A.″ を使用したもの (No.4,5) はこれに次ぎ，E.P.，V.C,P.L. を使用したもの(No.6,7,8)は対照(No.1)より幾分低い値を示している。

Table 4. Peroxide value of oil salted and dried saury treated with antioxidant

No.	Antioxidant.	Days of storage of sample				
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=10, b=7.	a=14, b=11.	a=20, b=17.
1	Control	6.61	12.62	15.65	17.36	24.02
2	B.H.A.	2.10	2.09	2.86	2.51	2.68
3	B.H.A.″	0.82	2.28	3.19	1.78	2.01
5	N.D.G.A.	0.97	2.38	1.98	3.56	3.88
5	N.D.G.A.″	0.93	4.82	2.17	6.36	4.69
6	E.P.	1.46	8.70	12.55	11.46	14.09
7	V.C	8.27	10.36	15.54	14.43	16.57
8	P.L.	7.68	7.46	16.66	12.06	15.57

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample.
Average temperture 12±5°C.

(Ⅱ) チョッパーで細切混合した試料を用いた場合

1) 五官検査

Table 5. Peroxide value of oil of salted and dried saury treated with antioxidant (The fish flesh was comminuted with chopper before storage)

No.	Antioxidant	Days of storage of sample			
		a=4, b=1,	a=6, b=3.	a=8, b=5.	a=10, b=7.
1	Control	8.63	21.38	30.16	46.89
2	B.H.A.	2.01	4.47	6.03	10.73
3	B.H.A.″	1.53	4.57	6.35	10.61
4	N.D.G.A.	4.20	12.85	21.22	40.39
5	N.D.G.A″	3.23	10.78	23.02	41.12
6	E.P.	3.76	14.87	24.96	45.56
7	V.C	7.89	20.67	34.59	53.82
8	P.L.	5.57	17.98	28.72	53.31

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample.
Average temperture 6±5°C.

チョッパーで細切した試料についての五官検査は(Ⅰ)の原形のまゝの試料を用いた場合に比べると困難で，各試料間の差を適確に表現しにくい。(Ⅰ)の場合には製品の表面のみが次第に変化する為色相も臭も識別容易であつたのに反し，一様の細粒となつて空気との接触面が大である為変敗は急激に進み，各試料間の差異は僅少となつて判別しにくかつた。従つて油焼の程度を示す規準とは出来ないのでこれを省略する。

2) 製品の油脂の性状

(イ) 過酸化物価（第5表参照）

製品の貯蔵中に於ける油脂の過酸化物価の変化は，前記(Ⅰ)の原形のまゝ貯蔵した場合と比べると遙かに急激ではあつたが，その傾向は大体同様で且つ各試料間に於ける差異は極めて明瞭であつた。即ち酸化防止剤を使用したものは何れも貯蔵の初期に於ては対照よりも低い値を示したが，貯蔵期間の経過に伴つて B. H. A. 及び B. H. A.″ を使用したもの(No. 2, 3) 以外は何れも急激な変化を示して，遂には対照と大体同程度を示すに至つた。即ち B. H. A. , B. H. A.″ を使用したものは試験の全期間を通じて最も変化が少なく，最も低い値を示し，N. D. G. A. , N. D. G. A.″ を使用したもの (No. 4, 5) はそれ等よりも幾分高い値を示した。E. P. を使用したもの(No. 6)は貯蔵期間に於ては低い値を示し，その効果が期待されたが，時日の経過に伴い著しく増加した。V. C, P. L. を使用したものはその増加最も著しく，対照に略近い値を示した。

(ロ) 酸価（第6表参照）

酸化防止剤を使用したものは何れも対照より低い値を示した。即ち B. H. A. , N. D. G. A.″ を使用したものは常に最も低い値を示し，B. H. A.″, N. D. G. A. , E. P. を使用したものはこれに次ぎ V. C, P. L. を使用したものは殆んど対照と大差なかつた。

Table 6. Acid value of oil salted and dried saury treated with antioxidant
(The fish flesh was comminuted with chopper before storage)

No.	Antioxidant	Days of storage of samples			
		a=4, b=1.	a=6, b=3.	a=8, b=3.	a=10, b=7.
1	Control	18.22	18.83	19.90	22.84
2	B. H. A.	12.23	12.54	13.48	15.31
3	B. H. A.″	15.45	16.29	17.03	17.19
4	N. D. G. A.	15.58	15.80	17.95	18.67
5	N. D. G. A.″	12.01	12.54	13.48	15.26
6	E. P.	14.52	16.14	17.74	18.88
7	V. C	16.43	18.83	20.21	21.45
8	P. L.	16.27	16.63	18.84	19.52

a=Days after the treatment ; b=Days after the becoming dry of sample.
Average temperture 12±5°C.

考　　察

以上を綜合考察すれば

塩乾サンマに対する酸化防止剤の油焼防止効果を比較するに当つて，原形のまゝ貯蔵しその中より試料を採つて試験に供する方法，及びチョッパーを用いて細切混淆して貯蔵した製品の中から試料を採つて試験に供する方法の両者に依つて研究を進めた処，両者それぞれの長短はあつたが，その結果は全く同様であつた。

即ち **B. H. A.** を使用したものは，五官検査並びにその油脂の性状に於ても最もすぐれており，塩乾品の

油焼防止に最も適当であると思われる。

B.H.A.″を使用したものは，塩乾品の油焼防止に関して B.H.A. 同様極めてすぐれていたが，製品の色相に稍褐色を与える欠点があり，好ましくない様であつた。Synergist（増強剤）の配合に依る効果は特に認められず，寧ろ Propyl gallate の添加に依る悪影響（前報参照）が現われている様であつた。Synergist の脂溶性が小さい事も，その効果が認められない原因の一つと推考される。

N.D.G.A. 及び N.D.G.A.″を使用したものはその効果は認められるが B.H.A. 及び B.H.A.″には劣る様であつた。その上，製品に赤色を附与する欠点があり，塩乾品には余り適当ではない様に思われる。

油脂に直接使用した場合には，同濃度に於て N.D.G.A. は B.H.A. よりも有効であつたと報ぜられているが，[2] 本研究に於ては寧ろ B.H.A. よりも劣つていた。これは，その脂溶性が B.H.A. よりも劣る為に製品への吸収が悪い事に基因するのではないかと考えられる。又 Synergist の配合による効果は本研究に於ては殆んど認められない様であつた。

E.P. の効果は製品の貯蔵初期に認められるが，B.H.A.，B.H.A″.，N.D.G.A.，N.D.G.A.″等に比べて劣る様であつた。E.P. は一般の油脂に使用した場合には，Synergist の配合に依つて相当の効果を示しているが，[3] 本研究に於ては単独で使用した処，塩乾サンマに対して効果が顕著でない事が明らかになつた。これはその脂溶性が小さい為ではないかと考えられる。他方 Synergist の配合についても，前の B.H.A. や N.D.G.A. に於て明らかな如く，難脂溶性のものではその効果は期待出来ないと思う。この点については今後の研究に俟つ外はない。現段階に於ては，E.P. は製品に赤色を与える傾向がある事及びその効力が発揮されない事等からして，塩乾品には適当でないと思われる。

V.C の効果は製品の色相に於て他の酸化防止剤よりもすぐれている様であつた。しかし乍らその他の油焼防止効果はさほど著しくなかつた。その原因としては，（1）V.C が水溶性であつて油脂には吸収され難いこと。（2）本研究に於ける使用濃度が充分でなかつたのではないか。と云う事が考えられる。塩乾品への適用についてはまだ研究の余地があると思われる。

P.L. の効果は本法による時は余り顕著ではなかつた。従来酸化防止剤の代表的なものと認められていたこのもの〻効果がこの様に他の酸化防止剤に比して劣る事によつて，新しい酸化防止剤が如何にすぐれたものであるかを知るに足ると思う。

要　　約

1) 塩乾サンマに対して B.H.A.，B.H.A.″(B.H.A.＋Synergist)，N.D.G.A.，N.D.G.A.″(N.D.G.A.＋Synergist)，E.P.，V.C，P.L.（Pix liquida）の各酸化防止剤を，前報に於て報告した適効濃度に於て適用し，その効果を比較検討した。

2) 製品を原形のま〻貯蔵して試験する方法と，チョッパーで細切混淆した後試験する方法の両者を用いて，化学的検査並びに五官検査を行つた処，それぞれの長短はあつたが，略一致した結果が得られた。

3) B.H.A. は供試酸化防止剤の中で最もすぐれており，塩乾サンマに最も適当であると考えられた。

4) N.D.G.A. の効果は B.H.A. についで顕著であつたが，製品の色を僅かに赤くする欠点を伴うことは避けられなかつた。

5) B.H.A. 及び N.D.G.A. に Synergist として配合した citric acid の効果は，殆んど認められなかつた。これはその脂溶性が小さい為に，本体単独の場合と大差なかつたものと思われる。

6) E.P. の効果はさほど顕著でなかつた。

7) V.C，P.L. の効果は製品の色の点ではよいが，油焼防止効果は一般に微弱な様であつた。

本研究に際しては，本教室助教授野中順三九氏の有力な御示唆を仰いだ。又，酸化防止剤の入手その他に

ついては東京大学農学部水産化学教室内藤幸次氏及び日本揮発油株式会社の遠藤義臣博士の御援助を頂き，又材料魚の入手については日魯漁業株式会社久里浜支所の御配慮を頂いた。尚報文の作成に際して本教室助教授平野弘氏の御援助を頂いた。

以上の諸氏に対して深甚なる感謝の意を表する。

終りに臨み，本研究は水産庁より農林省水産業技術試験研究費の補助を受けた事を附記して感謝の意を表する。

引用文献

1) C. H. Lea: J. Soc. Chem. Ind. **65**, 286-291 (1946).

2) R. Moore, W. Bickford: J. Am. Oil Chem. Soc., **29** 1, (1952).

3) 舟橋: 香料, **22**, 1—8 (1952).

水産物の油焼防止に關する研究－III.
魚類に対するB.H.Aの使用法とその製品への滲入量について－I.

猿谷九万・安藤一夫・繁宮治夫
（東京水産大学・製造学教室）

The Protection Method of Marine Products from their Deterioration Due to The Oxidation of Oil—III. The Permeation of B. H. A on its Application in Several Ways to Fish—I.

Kuman SARUYA, Kazuo ANDO and Haruo SHIGEMIYA

This time it is measured the actual permeation of B. H. A. in fish, the efficacy of which has been confirmed in the preceding work. The results are described of the experiments carried out along the following procedures:

1. Soaking the fish in fresh water containing B. H. A.
2. Soaking the fish in suturated salt solution containing B. H. A.
3. Salting the fish with dry salt added with B. H. A.
4. Drying the fish after boiling in salt solution containing B. H. A.

B. H. A. (Butylated Hydroxy-Anisole) は各種の油脂及油脂製品の酸化防止剤として，効果が大きい事が認められて来て居り，アメリカ及びカナダに於いては既に食用油脂に対して 0.02 %迄の使用が許可されている。最近我国でも水産加工品へ B. H. A. を使用した報告が出されている[1]。著者等は[2]，先に数種の酸化防止剤を秋刀魚の塩乾品製造に使用してその効果を比較し，酸化防止効力の持続性及び製品に特異な着色を来さない等の点で，B. H. A. が比較的優れている事及び浸漬時間を 16 時間とした場合は，B. H. A. の濃度を浸漬液に対して 0.01 %迄は上げられるが，之以上の濃度では，製品に特異な薬品臭を与える事を見た。

しかしながら、此実験では，実際に魚体脂中に B. H. A. がどの位溶けこんでいるか判らない。そこで、今回は種々な条件で，B. H. A. を使用し，その時魚体脂中に移行した B. H. A. の量と，製品の抗酸化性とについて研究したので，玆に報告する。

実験の部

分析法：B. H. A. の定量は Mahon and Chapman[3] の方法により，B. H. A. と α-α′-dipyridyl と塩化第二鉄との呈色反応を 515 μ のフイルターを用い，ルメトロン光電比色計で測定した。Peroxide Value は Lea の Hot Method[4] により，酸化酸の定量は Fahrion[5] の方法によつた。

実験 1：加工原料は初めに水洗，血抜きを行うのが普通であるが，此際用水中に B. H. A. を添加して製

品の酸化防止が出来れば好都合である。此意味から，淡水を激しく攪拌しつゝ，その中へ B.H.A. の 5％アルコール溶液を徐々に注加して，B.H.A. 含有量 0.01％の均一なエマルジョンを作り，第1表の諸条件で，此の中に秋刀魚を丸のまゝ浸漬し，魚体脂中の B.H.A. を定量した。結果は第2表に示す如くである。

Table 1. The conditions of soaking fish in fresh water containing B.H.A.

Fish(g)/Soaking water(cc)	1:1	1:2	1:3
Weight of fish. (g)	300	300	250
Quantity of water. (cc)	300	600	750
Total B.H.A. in water. (mg)	c.f. 30	c.f. 60	c.f. 75
mg. of B.H.A. per 1 g. of fish.	c.f. 0.1	c.f. 0.2	c.f. 0.3

Table 2. Permeated amount of B.H.A. in fish which soaked under the condition Table 1

	Absorbed B.H.A in fresh meat and oil. (%)					
Ratio(g:cc) of Fish and Water	1:1		1:2		1:3	
Soaking Time, (hr.)	In meat	In oil	In meat	In oil	In meat	In oil
2	0.0018	0.025	0.0032	0.046	0.0048	0.067
4	0.0034	0.045	0.0050	0.070	0.0081	0.106
8	0.0048	0.066	0.0067	0.091	0.0113	0.151

實験 2：飽和食塩水に対し 0.01％の B.H.A. 溶液を実験1と同じ方法で調製し，之に脊開きにした秋刀魚を浸漬し，夫々 2, 4, 8 時間後に取り出し，B.H.A 量を測定した。実験条件は第3表の如くで，その結果は第4表に示す如くである。

Table 3. The condition of soaking fish in suturated salt solution containing B.H.A.

Fish(g)/Soaking salt solution (cc)	1:1	1:2	1:3
Weight of fish (g)	1000.	500.	333.
Quantity of salt solution. (cc)	1000.	1000.	1000.
Total B.H.A. in solution. (mg)	100.	100.	100.
mg. of B.H.A. per 1 g. of fish	0.1	0.2	0.3

Table 4. Permeated amount of B.H.A. in fish which soaked under the condition Table 3

	B.H.A. Absorbed in salted fish meat and oil. (%)					
Ratio (g:cc) of fish and solution	1:1		1:2		1:3	
Soaking time. (hr.)	In meat	In oil	In meat	In oil	In meat	In oil
2	0.0038	0.044	0.0027	0.023	0.0013	——
4	0.0028	——	0.0028	——	0.0032	0.042
8	0.0039	0.060	0.0040	0.068	0.0054	0.071

尚魚体重量対漬込液量 1:1のものについて，7 日間に亘り B.H.A. の滲入量を見た結果は第5表に示す如くである。

Table 5. Permeated amount of B. H. A. in fish which soaked in salt solution (1 : 1) for 7 days

Soaking time	2 hrs	4 hrs	8 hrs	2 days	3 days	7 days
B. H. A. concentration in meat. (%)	0.0039	0.0023	0.0039	0.0046	0.0070	0.0051

又それらを日乾した後の B. H. A. 含有量及び，過酸化物態酸素量を測定した結果は第6表に示す如くである。

Table 6. Remained amount of B. H. A. in fish meat which dried for some days, and peroxide value of its oils

	B. H. A. Concentration fish oil.	Peroxide-oxygen mg/kg of oil.
Dry for 2 days after soaking 4 hrs.	0.003	333.4
control	0	599.2
Dry for 7 days after soaking 8 hrs.	0.019	185.6
control	0	512.8
Dry for 5 days after soaking 2 days	0.011	443.2
control	0	752.8

実験 3： 撒塩漬に用いる食塩に予め B. H. A. を混合しその平均含有量を測定した後，脊開きにした秋刀魚を平皿の中で撒塩漬とし，滲出液は捨てずにそのまゝとし，魚体油に対する B. H. A. の浸入量を測定した。実験条件は第7表に示す如くであり，その結果は第8表に示す如くである。

Table 7. The conditions of salting fish with dry salt containing B. H. A.

B. H. A. Concentration in dry salt (%)	0.76		0.49	
Weight of fish. (g)	600		600	
Weight of dry salt. (g)	2 : 1	4 : 1	2 : 1	4 : 1
fish(g)/salt(g)	300	150	300	150
mg. of B. H. A. per 1 g of fish.	3.8	1.9	2.45	1.23

Table 8. Permeated amount of B. H. A. in fish which salted under the condition Table 7

B. H. A. Concentration in salt.	0.76				0.49			
Ratio(g : g) of fish and salt.	2 : 1		4 : 1		2 : 1		4 : 1	
Salting time (hr)	In meat	In oil	In meat	In oil	In meat	In oil	In meat	In oil
2	0.016	0.155	0.012	0.093	0.003	0.056	0.008	0.053
4	0.021	0.153	0.019	0.212	0.018	0.112	0.014	0.116
8	0.023	0.184	0.023	0.240	0.020	0.150	0.019	0.157
24	0.043	0.352	0.043	0.324	0.021	0.123	0.029	0.216
48					0.043	0.414	0.037	0.309

実験 4： 5％食塩水を実験1の場合と同様にして調製し，之を煮熟用水として片口鰮の煮乾し製造試験を行つた。尚煮熟水には途中で B. H. A. を補給せず，同一煮熟水で毎回新らしい原料を前後3回処理して見た。煮熟条件は第9表の如くで，実験結果は第 10 表に示す如くである。

Table 9. The conditions of fish boiling in 5 % salt solution containing B. H. A.

B. H. A. Concentration in boiling water. (%)	0. 1	0. 01	0. 001
Weight of boiled fish at one time. (g)	600	600	600
Quantity of water. (cc)	5000	5000	5000
Total B. H. A. in water. (g)	5	0. 5	0. 05
mg. of B. H. A. per 1 g of fish.	2. 78	0. 276	0. 028
Boiling time. (min.)	15	10	10

Table 10. Amount of B. H. A. permeated in the fish boiled under the condition Table 9, and remained B. H. A. after dried

B. H. A. concentration in boiling water.	0. 1 %			
	Immediately after boiling		Dried for 14 days after boiling.	
Moisture (%)			14. 2	
Order of boiliog.	In Meat	In Oil	In Meat	In Oil
1st.	0. 113	2. 07	0. 204	1. 18
2nd.	0. 042	0. 62	0. 038	0. 22
3rd.	0. 027	0. 72	0. 032	0. 21

	0. 01 %				0. 001 %			
	Immediately after boiling.		Dried for 7 days after boiling.		Immediately after boiling.		Dried for 8 days after boiling.	
			22. 5				20. 1	
	In Meat	In Oil	In Meat	In Oil	In Meat	In Oil	In Meat	In Oil
	0. 012	0. 232	0. 005	0. 042	0. 0005	0. 017	0. 0006	0. 007
	0. 005	0. 084	0. 002	0. 012	0. 0003	0. 009	0. 0005	0. 007
	0. 004	0. 068	0. 001	0. 007	0. 0001	0. 003	—	—

又，煮熟後乾燥した製品について B. H. A.，過酸化物態酸素及び，酸化酸を定量した。その結果は第 11 表に示す如くである。

Table 11. Peroxide value and oxidised acid of oils which contained in dried fish

B. H. A. concentration in boiling water.	0. 1 %				
Drying days	14			25	
Order of boiling.	B. H. A. % in oil	Peroxide oxygen. (mg/kg)	Oxidised acid. (%)	Peroxide oxygen. (mg/kg)	Oxidised acid. (%)
Control.	0	6567. 8	—	4012. 3	9. 06
1st.	1. 18	1662. 7	—	1420. 9	1. 03
2nd.	0. 22	1761. 9	—	1489. 7	1. 15
3rd.	0. 21	2068. 0	—	1691. 0	1. 54

0.01 %			0.001 %		
7			8		
B.H.A. % in oil.	Peroxide oxygen. (mg/kg)	Oxidised acid. (%)	B.H.A. % in oil.	Peroxide oxygen. (mg/kg)	Oxidised acid. (%)
0	2730.5	2.27	0	2905.0	3.23
0.042	1455.9	1.52	0.007	2143.5	0.83
0.012	1492.3	1.95	0.007	2768.0	0.86
0.0068	1491.3	1.98	—	3183.6	1.67

結果の考察

B.H.A. は脂溶性で水に殆んど溶解しないから，対象となる魚体の脂肪含量及び脂肪の分布状態等によつて相当滲入量が異なるものと考へられる。然しながら、多脂肪性魚類である秋刀魚と片口鰮について今回行つた実験結果から見ると，第 2 表に示す様に，B.H.A. の魚体への滲入速度はかなり早く，一般に魚肉 1g 当り使用した B.H.A. 量が大なる程その滲入量も滲入速度も大きい事が判る。

実験 2 の場合，各浸漬比（魚体重量対浸漬液量）についての B.H.A. 滲入量は，第 4 表に示す様に，2 時間目と 8 時間目とでは逆の関係になつているが，之は魚体を飽和食塩水中に浸漬した為，魚体内外の塩分が，平衡となる迄魚体から脱水される水によつて，魚体周囲の B.H.A. 濃度が低められる為であろうと考えられる。又第 5 表に見られる様に長時間塩蔵した魚肉中の B.H.A. は一旦最高量に達した後徐々に減少する傾向があるが，之は一旦魚肉中に吸収された B.H.A. が酸化分解して行く為であろう。B.H.A. が貯蔵中に減少して行く事は，ラードについて，Mahon 及び Chapman 両氏[6] が報告しているが，魚の乾物の場合は，ラードの様な単なる油脂の場合と異なり此分解が一層早いであろう事は想像にかたくない。撒塩漬に於いては，第 8 表に示す様に短時間では用塩量が異なつても B.H.A. の滲入量は，あまり違いはない様である。しかしながら，塩漬時間が長くなれば，用塩量が多い程滲入量も多くなる。実験に用いた程度の B.H.A. を含む食塩では，魚体に薬品味や臭が甚だしく附与されるから，実際には更に B.H.A. 量を少くする必要がある。実験結果から B.H.A. の適量を推測して見ると，所謂，「ひとしお乾し」の如き塩乾品では，0.1 %程度の B.H.A. を含む食塩で，1〜3 時間の塩漬が適当と思われるが，塩鮭の様に長期間塩蔵するものでは更に低濃度即ち，0.05 %又はそれ以下の濃度でも良いであろう。

「煮乾し」製造の場合は，第 10 表に示す様に，0.1, 0.01, 0.001 %の B.H.A. を含む煮熟液の第一回目の煮熟にては，夫々油に対し約 2, 0.2, 0.02 %の B.H.A が滲入するが，第二回目以降の煮熟では，その滲入量は，第一回目の半分以下となつている。製品の状態は処理液中の B.H.A. 濃度が，0.1 %及び 0.01%のものは煮上り直後にはいづれも B.H.A. の臭いと味が感じられるが，乾燥後は 0.1 %の第一回目に煮熟したものを除いて他は総て B.H.A. の臭いも味も全く感じられなかつた。之等のものはいづれも，第 11 表に示す様に，明らかに酸化防止されていることが判る。0.001 %の B.H.A. 濃度の液で煮熟したものは煮上り直後に於てさへも殆んど B.H.A. の臭いも味も感じられない。そして乾上り後に於ける酸化防止効力は外観から見ても，過酸化物態酸素量から見ても，判然とはしないが，酸化酸量から見ると対照品よりは効果があるように考えられる。以上の結果から「煮乾し」の場合は酸化防止効力の上から見ても，製品の出来工合から見ても，B.H.A. を油に対して 0.01 から 0.7 %の間になるように使用するのが適当と考えられる。

又「煮乾し」製造の場合は第 12 表に示す様に，乾燥後の粗脂肪量は，B.H.A. を使用したもの ゝ方が対

照よりも少ない傾向が認められるが，常にこの様な現象が起るか否かは，更に実験を繰りかえして確かめる必要がある。

Table 12. The amount of crude fat compared with the fish treated with B. H. A. and control.

B. H. A. Concentration in boiling water. (%)	0.1	0.01	0.001
Drying days. / Order of boiling.	14	7	8
Control.	18.96	11.93	11.65
1st.	17.36	11.67	8.65
2nd.	16.79	12.60	7.69
3rd.	15.46	11.87	8.79

一般に B. H. A. を使用した乾製品の油は，中々乾燥被膜を作らない。之は通常油脂の酸化には重合を伴うものであるが，B. H. A. の酸化防止能によつて此重合が阻害される為であろうと考えられる。

又実験1の結果を図示すると第1図に示す様に，B. H. A. 濃度と処理時間及び B. H. A. の滲入量について一定の関係が成立する。従つて，魚種，含油量がきまると，此の処理法による B. H. A. の滲入量が推測出来る事になるから，鮮魚の加工処理には先づ B. H. A. を含む水に漬け，その油脂中に必要量の B. H. A. を滲入せしめてから，加工する方が，加工中に B. H. A. を加へるよりも，製品を均一化する上から見ても優れていると考えられる。

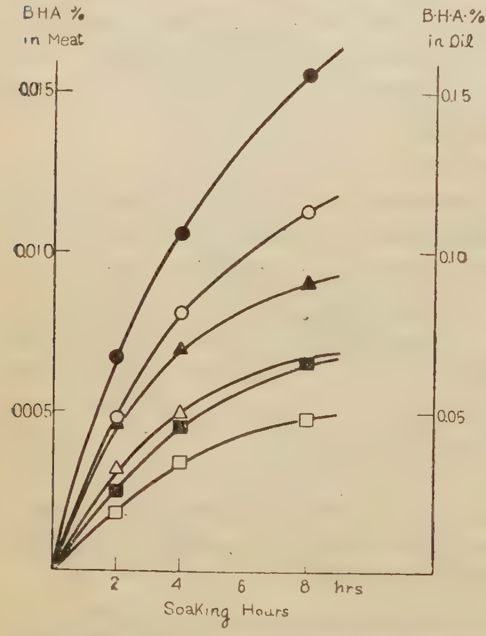


Fig. 1. Amount of B. H. A. permeated in meat and oil in relation to soaking ratio which is shown in table 1.
—●— B. H. A. in oil at soaking ratio 1 : 3
—○— B. H. A. in meat at soaking ratio 1 : 3
—▲— B. H. A. in oil at soaking ratio 1 : 2
—△— B. H. A. in meat at soaking ratio 1 : 2
—■— B. H. A. in oil at soaking ratio 1 : 1
—□— B. H. A. in meat at soaking ratio 1 : 1

本試験に於いて B. H. A. 及び関係文献を提供され，又その他種々の御援助を下さつた日本揮発油株式会社及び，同社遠藤義臣博士に厚く御礼を申し上げる。

文　献

1) 尾谷，高柳，松橋：日水会誌 **19**，947 (1954).
2) 猿谷，安藤，外山：日本水産学会関東支部2月例会発表 (1954).
3) J. H. Mahon and R. C. Chapman: Anal. Chem. **23**. 1116 (1951).
4) C. H. Lea: J. Asoc. Chem. Ind. **65**, 286 T (1946).
5) Fahrion: Z. Ang. **4**, 540 (1891).
6) J. H. Mahon and R. C. Chapman: J. American Oil Chem. Soc. **30**, No 1 34 (1953).

日本水産學会会則

注意 ～～黒線の附してある箇所は本年改正された部分

総　　則

第一条　本会は日本水産学会と称する。

第二条　本会は水産学の進歩並に水産に関する知識の向上と普及を図るのを目的とする。

第三条　本会は前条の目的を達する為に次の事業を行う。

　一　水産に関する学術研究会，講演会，談話会，及び分科会等の開催。

　二　会誌（日本水産学会誌）の発行。

　三　其の他前条の目的を達する為に必要な事項。

第四条　本会の事業年度は毎年四月一日に始り翌年三月三十一日に終る。

会　　員

第五条　会員には次の四種がある。

　一　普通会員　　二　団体会員　　三　賛助会員　　四　名誉会員

第六条　普通会員は水産学を修めた者又は本会の趣旨に賛成する者がなる。
団体会員には本会の事業に関係する団体で本会の趣旨に賛成する者がなる。
賛助会員とは本会の事業を財政的に援助するものがなる。
名誉会員には日本の水産学に功労があり本会の趣旨に賛成する者であつて評議員会で推薦された者がなる。

第七条　普通会員と団体会員は会費として次の金額を前納し尚会員はすべて会誌の配布を受ける。

一	普通会員	会費一年	1,200円	会誌毎号１部
二	団体会員	会費一年	3,000円	〃
三	賛助会員	会費一年	10,000円以上	会誌若干部
四	名誉会員	会費	要しない。	

第八条　本会に入会するには会員二名の紹介により本会に申込み理事会の承認により決定される。

第九条　本会の会則に背き又は本会の名誉を損う行為のあつた会員は評議員会の決議によつて之を除名する。

第十条　会費を滞納した会員は評議員会の決議によつて之を除籍することが出来る。除籍された者で滞納会費に相当する金額を納めるときは会則第八条の手続を経て再び入会を許すことがある。

役員及委員

第十一条　本会には次の役員委員及び編集顧問を置く。

　一　役員，会長１名，評議員 40 名，編集長１名，理事 17 名（編集化学７名，一般７名，会計１名，庶務２名）監査２名

　二　委員　学会賞詮衡委員（委員長１名，副委員長１名，委員若干名）事務委員若干名

　三　編集顧問　若干名

第十二条　評議員は毎年総会前に各支部別に選出する。会長，理事，監査及び編集顧問（内編集長１名）は評議員会に於て選出する。支部長，編集長，学会賞詮衡委員長，副委員長，分科会委員長及び本会選出日本農学会評議員は定員外の評議員とする。

学会賞詮衡委員は学会賞授賞細則に則り選出される。

事務委員は理事会の承認を径て会長が之を委嘱する。役員及び委員の任期は1ケ年とする。但し再任を妨げない。

第十三条　会長は本会を代表し会務を総括する，評議員は会の重要な事項を審議決定する。

編集長は編集会議を召集し，会誌の編集と発行を行う。

理事は会務を処理する。監査は会務を監査する。学会賞詮衡委員は日本農学賞授賞候補及び日本水産学会賞授賞者を決定する。

事務委員は会長の旨を受けて学会事務を分担する。編集顧問は報文原稿を校閲し会誌に掲載の可否を検討する。

会　議

第十四条　会議には総会，評議員会，理事会及び編集会議の4種がある。

第十五条　総会を通常総会及び臨時総会とする。通常総会は毎年一回四月又は五月会長が招集し出席会員により成立する。但し委任状を認める。臨時総会は評議員会で必要と認めた時之を開く。

第十六条　総会に於ては会務，会計の報告，其の他特に必要な事項を議定する。

第十七条　評議員会は会長及び評議員を以て組織し，会長が招集又は評議員五名以上から議案を添記請求があつた時に開く。

第十八条　評議員会に於ては会則の改正，会計の承認，其の他重要な事項を審議決定する。

第十九条　理事会は会長及び理事を以て組織し会長が招集する。

第二十条　理事会は会務を処理し，評議員会の承認を受ける。

支　部

第二十一条　本会には支部を置く。

第二十二条　支部には支部長一名，支部幹事若干名を置く。

第二十三条　支部長及び支部幹事は夫々支部で選出され会長が之を委嘱する。

附　則

第二十四条　会員が会則を改正しようとするには会員二十名以上の賛成を得て評議員会にその案を提出する。

第二十五条　会則の施行に必要な事項は別に細則で定める。細則の制定及び変更は理事会の決議によつてこれを行う。

第二十六条　委員の職務を補助するため予算の範囲内で有給職員を置くことができる。

第二十七条　本会の事務所は当分の間「東京都中央区月島　東海区水産研究所」内に置く。

第二十八条　本会則は和和二十九年四月一日から実施する。

●昭和二十九年度　役員及委員

会　長　田内森三郎

監　査　高山重嶺，松江吉行

評議員　北海道　時田郇，紺野重忠，佐野誠三，佐藤栄，元田茂，小林新次郎，村田喜一

東　北　今井丈夫，土屋靖彦，谷田専治

関　東　石田正男，久保伊津男，天野慶之，関根隆，岡田郁之助，高山重嶺，東秀雄，中井甚二郎，田内森三郎，松江吉行，宮本秀明，猪野峻，橋本芳郎，森高次郎

中　　部　川本信之，中村中六，内橋潔，立野新光
近　　畿　松原喜代松，松平康男，木俣正夫
中国四国　花岡資，吉田裕，中村広司，西田敬三
九　　州　内田恵太郎，相川広秋，富安行雄，富山哲夫，伊藤僴

昭和二十九年度　学会賞詮衡委員

北海道　大島幸吉，時田郇，鈴木昇
東　　北　今井丈夫，土屋靖彦，木村喜之助
関　　東　末広恭雄，橋本芳郎，天野慶之，岡田郁之助，久保伊津男，髙山重嶺
中　　部　川本信之，岡田彌一郎，三宅正人
近　　畿　清水亘，松原喜代松，川上太左英
中国四国　花岡資，吉田裕，富士川潔
九　　州　伊藤僴，寺尾新，山田紀作

昭和二十九年度支部

支部	支部長氏名	支部所在地
北海道	大島幸吉	北海道余市郡余市町，北海道海区水産研究所内
東北	木村喜之助	塩釜市東塩釜杉ノ入表，東北海区水産研究所内
関東	関根隆	神奈川県横須賀市久里浜，東京水産大学内
中部	岡田彌一郎	三重県津市大谷町11番地，三重県立大学水産学部内
近畿	清水亘	舞鶴市長浜，京都大学農学部水産学教室内
中国四国	田中耕之助	山口県下関市吉見永田町，水産講習所内
九州	伊藤僴	長崎市丸尾町，西海区水産研究所内

編　集　顧　問

北海道　小幡彌太郎，谷川英一，時田郇，元田茂
東　　北　土屋靖彦，谷井潔，今井丈夫，木村喜之助
関　　東　東秀雄，右田正男，森高次郎，岡田郁之助，松江吉行，田内森三郎，大島泰雄，久保伊津男
近　　畿　木俣正夫，清水亘，松原喜代松，川上太左英
中　　部　立野新光，三宅正人，川本信之，岡田彌一郎
中国四国　富士川潔，新田忠雄，花岡資，江良至徳
九　　州　富山哲夫，富安行雄，内田恵太郎，相川広秋
編集長　右田正男
編集理事　日比谷京，金田尚志，荻野珍吉，田中和夫，保科利一，松浦文雄，須藤俊造，山田金次郎
橋本芳郎，宮本秀明，髙橋豊雄，猪野峻，野中順三九，田中昌一

庶務会計理事
庶　　務　中野宗治，新崎盛敏
会　　計　阿部宗明

学　会　賞　授　賞　細　則

一　賞の性格
　功績賞とする。

二　授賞数

年二篇として一篇は水産一般，一篇は水産化学関係とする。但し該当者（論者）のない場合は授賞しない。

三　授賞者の資格

日本水産学会々員

四　授賞論文の選定基準

既印刷の学術上応用上功績顕著なる論著

五　詮衡方法

1　詮衡委員の選出

各支部毎に三名を選出し毎年三月末日迄に本部に通知する。但し関東支部は六名とする。選挙により詮衡委員長及び副委員長を決める。詮衡委員及詮衡委員長の任期は一年とする。

2　詮衡委員長は詮衡委員会を主宰し庶務理事及庶務委員の補佐により詮衡を促進する。

3　候補論文の選定並に授賞論文の決定方法

評議員は十二月十五日迄に別紙推薦の理由書を附して委員長に候補論文を一篇指定通告する委員長はこれを部類別に候補論文表として一括印刷し，詮衡委員に配布し，詮衡委員は候補論文表に基き部類別に順位を付して委員長に二月末日迄に提出し，委員長は授賞論文の順位を決定する。委員長は委員会を開いて最後的決定を年会の前日迄に為し，賞状の原案は詮衡委員長之を作成して会長に提出する。

六　授賞

賞状及び賞金を以てする。賞金は一篇一万円とする。総会の際授賞する。

附　則

農学賞授賞者の推薦はこの細則に準じて詮衡委員長が行う。但しその所要手続は若干早めることがある。

日本水産学会投稿規定

1. 報文の投稿者は本会員に限る。但し会員外の共同研究者を含むことは差支えない。
2. 報文は投稿者の原著で他の刊行物に未発表のものに限る。
3. 報文は総て本会に送付し，本会に到着した日を以つて，受理の日と定め，編集顧問の校閲後会誌に掲載可のものを順次掲載する。但しその報文が印刷費著者負担の場合は会誌を増頁して掲載する。尚著者は校閲を受くべき編集顧問を指定することが出来る。
4. 編集会議（編集理事及び編集委員）は原稿中の字句に加除修正を行い，或いは投稿上の所定の要件を満さない場合には訂正のため返送することがある。
5. 原稿1篇の長さは原則として刷上り4頁（表題200語の英文抄録を除き，図表の占める紙面を含め約7000字相当）とする。4頁を超過又は印刷費が特に高価となる場合には超過分の印刷費を著者が負担する。
6. 会員が会費又は著者として負担すべき印刷費の支払いを怠るときは，支払のあるまでその会員の報文の受理又は掲載を見合せることがある。
7. 邦文原則として200語以内の英文抄録（題名と著者名とを附記）を添える。
8. 図表には英文の説明をつける。邦文を併用してもよい。
9. 投稿の細目については別に定める注意書きに従う。

投稿に関する注意

1. 原稿を投稿するときには，本会所定の投稿カード（請求により配付する）に必要事項を記入し，之を原稿に添え本会に提出する。
2. 校正は原則として，編集部で行う。著者が校正を行うときにも，文章又は図，表の変更や追加を禁ずる。
3. 図，表，数式及び化学構造式，欧文等の印刷が特に高価となるときには組上り4頁を超えぬときも相当する実費を申し受ける。
4. 英文抄録，図及び表の表題，説明等の英訳を希望される向は，その原案を添えて投稿されたい。
5. 頁数の超過及び全額負担の際の印刷費は，組上り1頁につき 1,800 円を基準とする。
6. 別刷りの料金（X円）は次の式によつて算出される通りとする。$X=(1+P)(N-50)$ 円
   P: 頁数，N: 別刷数（50 部を単位とする）従つて 50部までは頁数に関らず無料である。
7. 投稿後掲載までの間に著者の連絡先が変つたときには必ず通知されたい。
8. 超過料金の著者に対する請求はなるべく早めに行う。

原稿の書き方

原稿は会誌体裁の統一，誤りの防止，編集印刷の便宜上次の諸規定を守られたい。**既出報文との調和其の他のために**例外を望まれる著者はその都度明記されたい。

1. **邦文原稿**は本会所定の原稿用紙にペンで横書きにし，記述は簡単明瞭にし，新かなづかいを用いて難しい漢字をさける。
2. **欧文は**厚手の上質紙に2段送りのタイプで打つ。欧文本文以外の欧文の個所はペン書きにしてよいが必ず活字体を用いる。
3. **字体の指定法は**右の通りとする。

truth	mind	World	NEWTON	山本[3)]	P_1
イタリ	G又はゴチ	㊅	S.C 又は スモールキャップ		
Italic	**Gothic**	CAPITAL	SMALL CAPITAL	うわつき（かたつき）	したつき

表題，著者名，所属　次の例にならう。（字体の使い分けに注意）
連続報文の番号は Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ……を用いる。

例. 海藻の揮発成分に対する研究—Ⅰ. Chemical Studies on Volatile Constituents of Sea-Weed—I
アナアオサ *Ulva pertusa* K. の揮発成分について　The Fractionation of the Voltaile Constituents of *Ulva pertusa* K.
浦島太郎・海野幸彦　Taro URASHIMA and Sachihiko UMINO
（○○大学農学部水産学教室）

5. **図と表**　図は Fig. 1, Fig. 2, 表は Table 1, Table 2 の如くし,理由のない限り表題は必ずつける。別葉となる際はもちろん本文に貼付する際にも，その一隅又は裏面に著者名と表題とを赤字で略記し挿入位置を本文中に明記する。図中の文字は製版のときに過小とならぬように注意する。英仏文の説明では，文頭の語，又は欄内に独立した句又は語の頭文字のみを大文字とする。
6. **動植物名**　邦文はカタカナ，ラテン名は Italic に，これにつく人名は 9. に準じて書く。
   例. ヨシキリザメ *Prionace qlauca* LINNÉ,　オゴノリ *Gracilaria confervoides*
7. **化学名其の他の術語**　邦文はなるべく文部省制定学術用語（別に配布）に従う。英文等の語は Roman（頭文字は小文字）とし，日本化学会の規定に準ずる。同一報文中で同一物についての和欧混用を避ける。
8. **単位及び物理化学等の記号**　日本化学会規定に準ずるが，欧文中では °C., cc., l., ml., kg.,

g.，等の如く（.）をつけることが多い点に注意する。記号の例；長さ：l，高さ：h，アンペア：A 等.

9. **本文中の引用人名** まぎれないときは姓のみ記し，名と敬称とを省いてよい。欧名でも姓のみをあげ，頭文字は大文字で，後は Small capital で書く。

10. **引用文献** 本文中では関連個所に「うわつき」で一貫番号をつけ，一括して本文の末尾に集める。著者名は邦名のときは姓と名とを記し，欧名では名の頭文字の次に姓を 9. に準じて書く。雑誌名の略し方はなるべく慣用法に従う。いずれの場合も西暦年号は必ず入れる。

例. **雑誌** 1）小幡彌太郎，山西貞：日水会誌，**15**，199～202（1949）.

3）山本孝治："アワビ空殻の生物測定学的研究"，日水会誌，**15**，209～215（1949）.

4）W. R. Butt，P. Morris and D. C. Williams：*Biochem. J.*，**49**，434～436(1951).

書籍 2）増山元三郎："実験計画法大要"，1版，学術図書，東京，（1948），pp. 27～29.

5）D. E. Green："Current Biochemical Research"，lst ed.，Interscience Publishers Inc.，New York（1949），pp. 305～320.

11. **脚註** *，† 等の如く数字でない記号を用いる。原稿中の関係頁の下段に書き，末尾に集めない。

その他① 1. の化学名の記載法，8. の単位其の他の記号については追つて周知の道を講じます。

② 7. の文部省制定学術用語は制定され次第同様の手配をします。

③ 10. の雑誌名の省略法は本会誌として独自な立場から制定を必要としますので，適当な機関に於いて充分に検討された上制定されねばなりません。それまではなるべく従前の慣用法に合せて下さい。

昭和 29 年度年会評議員会記録

昭和 28 年度事業報告

1. 会議及び講演会

年　　会	4月	於東京開催
秋季大会	11月	於三重開催
評議員会議	4月	文書によるもの6回
編集会議		5回
講 演 会	12月9日	読売新聞主催……ブルーン氏 トンプソン氏 の講演会を後援した。

2. 会　　誌

Vol 18. No 12～Vol 19. No 11

原　稿 28年度3月まで受理残…………88　28年4月～29年3月受理……97

28年度印刷済 ……………………139　19巻12号（4月）及びそれ以後に残るもの……40

田内記念号……………………………58

会員数 28年4月末現在……………1,097名

29年3月末現在……………1,279名

3. 其　の　他

a. 日本農学賞

詮衡委員24名（委員長内田恵太郎氏，副委員長東秀雄氏）を決定し各評議員より推薦された候補論文に就て三重の秋季大会において詮衡委員会を開催し，松井魁著，日本産鰻の形態，生態並に養成

に関する研究を候補論文として日本農学会へ推薦することに決定した。(Vol. 19 No. 7)

b. 日本水産学会賞

各評議員により推薦された候補論文に就き詮衡委員に推薦順位の投票を求めた。

c. 田内会長還暦記念号発刊

実行委員長右田正男氏及び実行委員により会誌 Vol. 19 No. 4 として8月に発行した。

d. 日本学士院会員補充の件

日本水産学会より候補者として田内森三郎氏を推薦した。

e. 日本学術会議会員選挙有権者登録促進

松江吉行氏を委員長とする有権者登録委員会を設け有資格者を洩れなく登録する様推進した。(Vol. 19 No. 7)

f. 日本学術会議会員選挙

全国区の学会推薦候補者として会員の選挙により岡田彌一郎氏を推薦候補者と決定した。地方区では九州地方の富安行雄氏が学会推薦候補者と決定した。(Vol. 19 No. 5)

g. 昭和29年度文部省科学研究費配分審査委員として下記の両氏を推薦した。

岡田郁之助氏　　大島泰雄氏 (Vol. 19 No. 8)

h. 本会選出の日本農学会 (自昭和29年1月至30年12月)

評議員　田内森三郎氏　　森高次郎氏 (Vol. 19 No. 8)

運営委員　新崎盛敏氏 (Vol. 19 No. 8)

i. 第三期日本学術会議

選挙管理委員　岡田郁之助氏　　松江吉行氏

j. 日本水産学会授賞

4月3日学会賞詮衡委員会により昭和28年度授賞者が決定した。

授賞者　「肪質の栄養価に関する研究」金田尚志氏

「日本産魚類検索その他一連の業績」松原喜代松氏

昭和29年度予算

(収入の部)		(支出の部)	
前年度繰越金	93,653,41	印刷費	1,150,000,00
会費	1,200,000,00	送料通信費	200,000,00
超過頁及び別刷代	160,000,00	事務費	80,000,00
文部省補助金	200,000,00	支部補助費	50,000,00
雑収入	140,000,00	大会補助費	30,000,00
		集会費	16,000,00
		給料及び手当	240,000,00
		農学会分担金	6,000,00
		学会賞金	20,000,00
		予備金	1,653,41
計	1,793,653,41	計	1,793,653,41

昭和 28 年度収支決算報告

(収入の部)		(支出の部)	
前年度繰越金	77,709.41	印刷費	1,093,095.00
会費	1,046,327.00	送料通信費	242,794.00
超過頁別刷印刷代	184,642.00	事務費	91,378.00
補助金	440,000.00	支部補助費	50,024.00
雑収入	378,415.00	大会補助費	260,000.00
預金子	2,331.00	集会費	17,637.00
		給料及び手当	123,390.00
		農学会分担金	3,000.00
		学会賞金	20,000.00
		雑支出	129,503.00
計	2,129,474.41	計	2,035,821.00

差引残高　93,653.41 { 振替貯金 43,832.22 / 銀行預金 43,811.00 / 現金 6,010.19 }

雑録

○4 月 24 日理事会報告

1. 日本学術会議の議事につき岡田彌一郎氏より下記の報告があつた。

i) 2 月 25 日の運営委員会に於て，29 年度国際会議えの学術会議よりの代表者の人選が行われ，40 名(6 部 4 名)を選出した。之に充当される経費は 3,000 万円である。6 部 4 名のなかには本学会員は含まれていない。従つて本年度(29 年)この経費による国際会議出席の見込はないわけである。学術会議の経費により来年度(30 年)の国際学会に出席を希望する会員は少くとも 30 年 1 月までに岡田彌一郎氏宛連絡されることが必要である。なお私費で国際学会に出席する者も学術会議の推薦を受けられる。(但し，本年度はドル割当がないために，私費出張も見込薄である)

ii) 学術会議の委員会として原子爆弾災害調査特別委員会が 4，6，7 部合同で設置され，6 部よりの委員として岡田彌一郎氏が指名された。原子力の問題研究委員会に富安行雄氏委員となる。

iii) 29 年度各省研究所予算一割減につき日本学術会議より反対の意向を政府に伝達。

2. 水爆問題に関し太平洋漁業対策本部より会長宛に協力方の懇請があり年会に於てその取り扱いが議せられたが，その後の経過について天野慶之氏より報告があつた。

○受　理　(〔 〕内は経由した編集顧問の名)

受理番号	期日	著者	表題
467	1954～3～22	福田博業 樋口俊照	漁網防腐の研究—III．ナフテン酸金属塩による漁網防腐〔岡田〕
468	〃～〃～24	志水寛 清水亘 池内常郎	かまぼこの足について—III．品評結果と測定〔清水〕

469	〃～〃～〃	〃	〃　　—Ⅳ．塩類の影響（その1）〔清水〕
470	〃～〃～〃	清水亘 日引重幸	水産物の腐敗に関する研究—XⅢ．数種魚類の腐敗の比較〔清水〕
471	〃～〃～〃	清水亘 藤田真夫 遠藤金次	水産動物肉に関する研究—XⅨ．ニトロアニリン酸によるグリシンの定量〔清水〕
472	〃～〃～〃	清水亘 日引重幸	水産物の腐敗に関する研究—XⅣ．魚種による腐敗の相違（2）〔清水〕
473	〃～〃～26	多賀信夫	海洋細菌に及ぼす銅の影響—Ⅰ．硫酸銅の生育抑制作用〔新崎〕
474	〃～〃～〃	野中順三九	魚油の油焼に関する研究—X．〔森〕
475	〃～〃～〃	松浦文雄 橋本周久	血合筋肉の化学的研究—Ⅱ．魚類筋肉中のヘモクロビン・ミオクロビン及びチトクロームの定量〔森〕

（以上第20巻第4号昭和29年8月頃掲載予定）

476	1954～3～26	清水亘 日引重幸	水産物の腐敗に関する研究—XⅤ．丸・切身・挽肉変性肉の腐敗の比較〔清水〕
477	〃～〃～29	児島俊平	西日本に於ける大羽イワシ漁況について〔宇田〕
601	〃～4～2	清水亘 日引重幸	水産物の腐敗に関する研究—XⅥ．魚種による腐敗の相違についての考察（1）〔清水〕
602	〃～〃～10	佐伯誠道	鯨油の研究—X．ツチ鯨油の脂肪酸成分（その4）肝臓脂質〔森〕
603	〃～〃～10	佐伯誠道	鯨油の研究—XI．ツチ鯨油の分子蒸溜〔森〕
604	〃～〃～14	薬室親正	網口高さとグランドロープの方向とを自記することによる二艘曳機船底曳網の研究〔田内〕
605	〃～〃～20	橋本芳郎 佐藤篤司 宮本健一	Studies on the crystalline style of molluscs—I. Chemical constituents of style of *Mactra sulcataria* Reeve (Part 1)〔森〕
606	〃～〃～26	岩崎英雄 松平近義	松川浦アサクサノリ養殖場の研究—Ⅱ．可能生産力に就いて〔今井〕
607	〃～4～30	田内森三郎 松本巖	兵庫県におけるナマコ増殖の効果について〔田内〕

（以上第20巻第5号昭和29年9月日頃掲載予定）

701	1954～4～22	猿谷九万 外山健三 安藤一夫	水産物の油焼防止に関する研究—Ⅰ．塩乾サンマに対する酸化防止剤の適用に就て〔岡田〕
702	〃～〃～〃	〃	〃—Ⅱ．塩乾サンマに対する酸化防止剤の効果の比較〔岡田〕
703	〃～〃～〃	〃	〃—Ⅲ．魚類に対するB.H.A.の使用法とその製品への滲入量について—Ⅰ．〔岡田〕
704	〃～〃～27	浜田颯子 猪野峻	ハマグリの移動に関する研究—Ⅰ．粘液分泌腺の組織学的研究〔右田〕
705	〃～5～4	金田尚志 桜井寿恵 石井清之助	脂質の栄養価に関する研究—XI．高度不飽和酸の栄養価及び毒性について（2）〔東〕

（以上印刷費負担速報扱）

日本水産學会新着図書案内（通し番号 No.16）

Arch. Néerlandaises de Zool., x, nos. 1, 3, suppl. no. 1.

Atvinnudeild Háskolans Rit Fiskideilar, 1953-Nr. 1. Iceland.

Bull. Brit. Mus. (N.H.), ii, no. 3. 1953.

Bull. Intern. Inst. Refrigeration, xxxiiii, no. 6.

Califorinia (State of), Fish Bull., no. 95.

Fisheries Research Board of Canada, Bull., nos. 99, 100.

Fisheries Year-Book and Directory 1952—53.)International reference book and directory of the fishing and fish processing industries). Ed. by Harry F. Tysser. British-Continental Trade Press, Ltd., 222, Strand, London, W. C, 2, England.

Fisheriy Investigations, Ser. I, vol. 5, no. 7. 1953.

Food Science Abstracts, xxvi, no. 1.

Journ. Fisher. Res. Board of Canada, xi, no. 1.

Jounal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, vol. xxxii, no. 2. 1953.

Keeler Meeresforschungen, ix, Heft. 2.

Pacific Science, viii, no. 1.

Province of Québec, Game & Fisheries Dept., 9th Rep. of the Biol. Bur (1951—1952).

Royal, L. A. The effects of regulatory selectivity on the productivity of Fraser River Sockeye. 1953.

Senckenbergische Naturforschende Gesellschaft, Gesammt-Verzeichnis der Senkenberg-Schriften Zuölf-jahres-Verzeichnis für 1941—1952.

Sporia Zeylanica, xxvii, pt. 1. 1953. Ceylon.

Tidsskrift for Hermetikindustri, xL, nos. 1, 2.

Tulane Studies io Zoology, i, no. 9.

Univ. Calif. Publ. Zool., xxix, 9, 10, 16; xxxiii, 2; xxxvii, 13, 14; xLi, 4—7. 10, 14, 25; xLiii, 6, 11; Liii, 3; Lv, 1.

World Fishing, ii, no. 12; iii, nos. 1, 2. London.

World Fisheries Abstracts, iv, no. 6.

昭和二十九年五月二十日　印刷
昭和二十九年五月二十五日　発行

第二十巻　第一号

本号定価 180 円
（送料別）

編集兼発行者　右　田　正　男
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内

発行所　日本水産学会
東京都中央区月島三号地東海区水産研究所内
振替口座　東　京　59529番

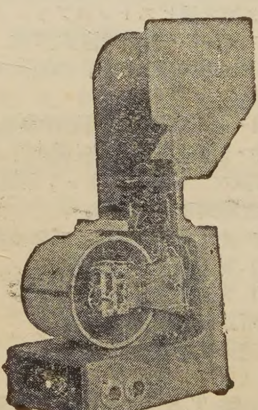
印刷者　加　藤　松　次
印刷所　株式会社　東　海　書　房
発売所　株式会社　東　海　書　房
東京都中野区江古田3の1223
電話　中野（38）4101

科研水深水溫記録器

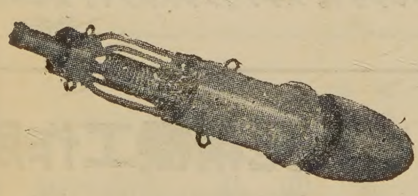
BAHY THERMOGRAPH: S. R. I

特　　徴

科研水深水溫記録器は水深と水溫を船上に於て時々刻々自動的に記録し得る計器で深さを変えないでその場所の溫度變化のみを記録する事も可能である。



記　録　部



測溫測深部

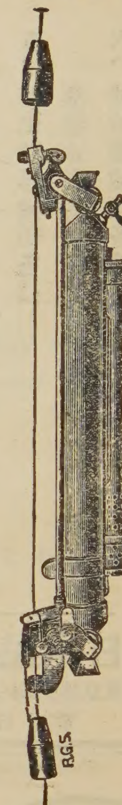
（カタログ進呈）

株式会社 **科學研究所**

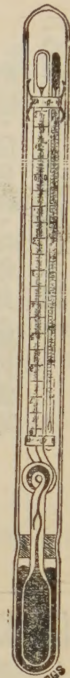
東京都文京区駒込上富士前町 31 番地

TEL 大塚 (86) 1131—9

海洋観測 水理生物　　**陸水學 調査器械**



ナンセン式顛倒採水器

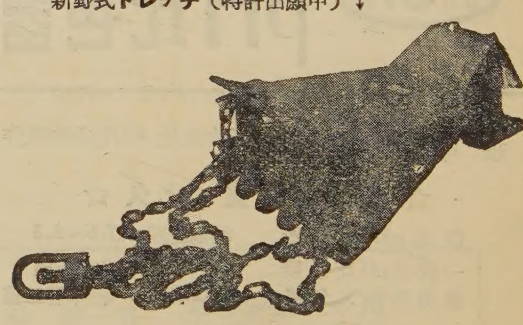


顛倒寒暖計（防圧式）

◇中央氣象台検定証付◇

→英國製品及獨逸製品と比較して同等以上の性能を有します（防圧式及被圧式の二種あり）

新野式ドレッチ（特許出願中）↓



ドレッチ

種　類	口径巾	高　サ	長　サ	附　属
大　型	60 cm	15 cm	90 cm	ロープ
小　型	45 cm	12 cm	60 cm	なし

登録 R.G.S. 商標

株式会社 **離　合　社**

本　社　東京都千代田区鍛冶町1-2 太洋ビル

電話 神田 (25) 0773・1513

工　場　東　京　都・浦　和　市

